

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta materiálově – technologická

Katedra materiálového inženýrství



Diplomová práce

**Detekce center lokalizované koroze ve vysoce legovaných
materiálech**

Detection of localized corrosion centers in highly alloyed
materials

Autor práce: Bc. Iveta Filipová

Vedoucí práce: Ing. Josef Hlinka, Ph.D.

2019

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta materiálově-technologická
Katedra materiálového inženýrství

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Iveta Filipová**
Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství
Studijní obor: 3911T036 Progresivní technické materiály
Téma: **Detekce center lokalizované koroze ve vysoce legovaných materiálech**
Detection of localized corrosion centers in highly alloyed materials
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte teoretickou a rešeršní část zaměřenou na základní vlastnosti a korozní odolnost austenitických korozivzdorných ocelí ve vodných prostředích. Přednostně se soustřeďte na materiálové faktory/centra, sloužící jako primární zdroj iniciace bodové koroze a vliv faktorů prostředí.
2. Seznamte se se zkušebními metodami, vhodnými ke sledování iniciace bodové koroze austenitických korozivzdorných ocelí.
3. Vyhodnoťte experimenty dokumentující iniciaci bodové koroze na aktivních centrech v austenitických korozivzdorných ocelích typu Cr - Ni - Mn - S. S využitím teoretických poznatků interpretejte získané výsledky.
4. Diskutujte vliv materiálových charakteristik na výsledky korozních zkoušek.
5. Zpracujte diplomovou práci.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Číhal, V. Korozivzdorné oceli a slitiny. 1. vyd., Praha: Academia, 1999.
2. Sedriks, A.J. Corrosion of Stainless Steels. Second edition, A Wiley-Interscience Publication, 1996.
3. Non-metallic Inclusions in Steel [electronic resource]. 2nd ed., London: The Institute of Materials. Minerals and Mining, 1997, 474 p.
4. Bohni, H.: Localised Corrosion of Passive Metals. In: Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, 2011.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

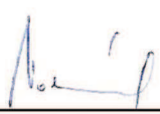
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Josef Hlinka, PhD.**

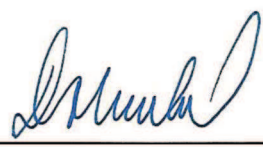
Konzultant diplomové práce: doc. Ing. Jaroslav Bystrianský, CSc.

Datum zadání: 30.11.2018

Datum odevzdání: 23.04.2019




prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry


prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání DP | 7. Obsah DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Textová část DP |
| 4. Prohlášení + místopřisečné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP | 10. Přílohy |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP.

ad 4) Prohlášení + místopřisečné prohlášení napsané na zvláštním a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP.

ad 5) V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 9) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.
- ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta materiálově - technologická
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

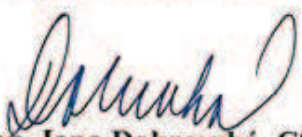
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia Fakulty materiálově - technologické, Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 12. 11. 2018


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty materiálově- technologické
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít díla v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě... 23.4. 2019.

..... Filip Nedla
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala svému vedoucímu, Ing. Josefu Hlinkovi, Ph.D., za odborné vedení při psaní mé diplomové práce, jeho čas, ochotu, nadšení a spoustu cenných a inspirativních rad. Dále děkuji vedoucímu z japonské Tohoku Univerzity, profesoru Izumi Muto, za jeho cenné připomínky a pomoc při výzkumu v zahraničí. Za pomoc při studiu a provádění experimentů děkuji také studentům z Muto laboratoře na Tohoku univerzitě v Sendai. Za poskytnuté vzorky děkuji panu doc. Ing. Jaroslavu Bystrianskému, CSc.

Velké díky patří také mé rodině, za jejich podporu v průběhu celého mého studia.

Tato diplomová práce vznikla za přispění projektů Studentské grantové soutěže „SP2019/27 „Využití metod strukturní analýzy, zkoušení mechanických vlastností a nedestruktivní defektoskopie při komplexní charakterizaci pokročilých materiálů“ a „SP2019/43 Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“.

ABSTRAKT

Nejběžnější příčinou porušení materiálu v roztocích obsahující chloridové ionty je bodové korozní napadení. Diplomová práce je zaměřena na detekci potencionálních míst pro vznik lokálního korozního napadení. V první části práce byl studován především vliv teploty na vznik bodové koroze na MnS vměstcích v austenitických korozivzdorných ocelích za využití mikroelektrochemických technik spolu s In Situ pozorováním, které bylo vyvinuto v elektrochemické laboratoři na Tohoku univerzitě v Japonsku. Druhá část je zaměřena na studium vlivu přídavku titanu jako legujícího prvku na korozní odolnost vměstků a sekundárních fází nacházejících se v ocelích. Proces vzniku korozního napadení byl studován na korozivzdorné oceli AISI 304 v roztocích 0,1 M NaCl a 0,1 M Na₂SO₄. Mikroskopické polarizační křivky byly měřeny při 25 °C a 50 °C. Po polarizačních měřeních byl zkoumaný povrch analyzován pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

KLÍČOVÁ SLOVA

bodová koroze, korozivzdorná ocel, polarizační křivka, selektivní koroze

ABSTRACT

The pitting corrosion is one of the most common reasons of stainless steels failures in solutions with chloride ions content. The diploma thesis is focused on the detection of potential sites for local types of corrosion damage initiation. In the first part the effect of temperature related to the pitting corrosion initiation. MnS inclusions has been studied using micro-electrochemical techniques with In Situ observation, which was developed in the electrochemical laboratory at Tohoku University in Japan. The second part of this thesis is focused on the influence of the addition of titanium as an alloying element on the corrosion resistance of inclusions and secondary phases in steels. The pit initiation process was investigated on AISI 304 stainless steel in 0,1 M NaCl and 0,1 M Na₂SO₄ solutions. The microscopic polarization measurements were performed at 25 °C and 50 °C. SEM observation was also used to understand the dissolution of MnS inclusion during the micro-chemical measurements.

KEY WORDS

pitting corrosion, stainless steel, polarization curve, selective corrosion

OBSAH

ÚVOD.....	1
TEORETICKÁ ČÁST.....	2
1. KOROZIVZDORNÉ OCELI	2
1.1. Austenitické korozivzdorné oceli	2
1.2. Feritické korozivzdorné oceli	5
1.3. Duplexní korozivzdorné oceli.....	5
1.4. Martenzitické korozivzdorné oceli	6
2. KOROZE.....	6
2.1. Podstata koroze	7
2.2. Koroze za zvýšených teplot	7
2.3. Vliv prostředí	8
2.3.1. Atmosférická koroze.....	8
2.3.2. Koroze ve vodách	8
2.4. Chemická koroze	9
2.5. Elektrochemická koroze	9
2.6. Pasivita a polarizační křivka	9
2.7. Pourbaixovy diagramy	12
2.8. Druhy koroze	12
2.8.1. Celková koroze	13
2.8.2. Pitting – bodová koroze.....	13
2.8.3. Důlková koroze	15
2.8.4. Mezikrystalová koroze	15
3. METODY STUDIA KOROZÍHO NAPADENÍ.....	16
3.1. Expoziční korozní zkoušky.....	16
3.1.1. Zkouška úplným ponorem.....	16
3.1.2. Dlouhodobá atmosférická zkouška.....	17
3.1.3. Zkouška v korozní komoře	17
3.1.4. Zkouška v kondenzační komoře	17
3.2. Elektrochemické korozní zkoušky.....	17
3.2.1. Potenciodynamická zkouška.....	18
3.2.2. Potenciostatická zkouška.....	18
3.2.3. Galvanostatická zkouška	18

3.2.4. EIS – elektrochemická impendanci spektroskopie.....	18
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
ČÁST A: VLIV TEPLoty NA VZNIK BODOVÉ KOROZE	19
4. EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL.....	19
4.1. Typ a složení vměstků	20
4.2. Mikrostruktura	22
5. POLARIZACE	23
5.1. Makroskopické měřítko	23
5.2. Mikroskopické měřítko.....	24
5.2.1. In situ systém.....	25
6. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	26
6.1. Vzorek J5 – makro měření v roztoku 0,1 M NaCl.....	26
6.1.1. Morfologie	28
6.2. Vzorek K2 – makro měření v roztoku 0,1 M NaCl	28
6.2.1. Morfologie	30
6.3. Mikro–elektrochemické měření.....	30
6.3.1. Vzorek J5 při 25 °C	30
6.3.2. Vzorek J5 při 50 °C	34
ČÁST B: VLIV TITANU NA KOROZNÍ ODOLNOST	39
7. EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL.....	39
7.1. Typy a fázové složení vměstků.....	39
8. POLARIZAČNÍ MĚŘENÍ.....	42
9. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	42
9.1. Měření v roztoku Na ₂ SO ₄	42
9.2. Měření v roztoku NaCl	44
9.3. Vyhodnocení pomocí SEM.....	46
10. ZÁVĚR.....	50
ZDROJE	51
SEZNAM OBRÁZKŮ	54
SEZNAM TABULEK	56
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, JEDNOTEK A SYMBOLŮ.....	57

ÚVOD

Korozivzdorné oceli jsou v dnešní době využívány v řadě odvětví. Jejich použití je široké, ať už se jedná o chemický, potravinářský, strojírenský nebo automobilový průmysl. Se vzrůstající poptávkou a uplatněním se zvyšují požadavky na jejich užité vlastnosti, a při použití v agresivním prostředí je nejdůležitější vlastností jejich korozní odolnost. Odolnost proti korozi je závislá jak na chemickém složení, tak na kvalitě povrchu a struktuře.

V korozivzdorných ocelích se nachází značné množství potenciálních míst pro vznik bodové koroze. Jednou takovou částicí je i sulfid manganu (MnS), který je dobře známý jako iniciační místo pro vznik korozního napadení. Polarizační křivky měřené v agresivních roztocích mohou pomoci zjistit korozní odolnost korozivzdorných ocelí. Obecně je známo, že počáteční krok pro vznik důlků na MnS inkluzích, je jejich selektivní rozpouštění [1,2]. Na hranicích mezi MnS a ocelovou matricí dochází k selektivnímu rozpouštění a tvorbě žlábků. Vznik důlkové koroze právě na hranici MnS vměstků v austenitické korozivzdorné oceli byl sledován za použití mikroelektrochemických technik na Tohoku Univerzitě v Japonsku.

Cílem diplomové práce bylo detekovat potenciální místa pro vznik důlkové koroze ve vysocelegovaných austenitických ocelích a prověřit proces vzniku korozního napadení na hranicích MnS vměstek/matrice při různých teplotách. Pro tyto experimenty byla použita korozivzdorná ocel AISI 304.

TEORETICKÁ ČÁST

1. KOROZIVZDORNÉ OCELI

Materiály na bázi železa a uhlíku se zvýšeným obsahem chromu a dalších legujících prvků se označují jako korozivzdorné oceli. Patří mezi vysoce legované oceli s více než 8 % legujících prvků (chrom, nikl, molybden, dusík, aj.). Mezi jejich hlavní přednosti patří zvýšená odolnost proti korozi a vyšší pevnost při vysokých teplotách.

Nejdůležitějším prvkem u korozivzdorných ocelí je chrom. Chrom je feritotvorný prvek, který zpevňuje základní feritickou matici. Zvyšuje prokalitelnost tohoto typu ocelí, které jsou kalitelné při zvolených typech tepelného zpracování [1,6]. V ocelích vlivem chromu nedochází k výraznému zpevnění tuhým roztokem, neboť průměr atomu chromu se velikostně blíží atomu železa. Jako vysoce karbidotvorný prvek v důsledku silné vazby vytváří s uhlíkem karbidické částice (MC , M_7C_3 , $M_{23}C_6$). Na povrchu oceli vlivem vysoké afinity ke kyslíku vytváří povrchový ochranný oxidický film primárně typu Cr_2O_3 . Tento ochranný film se označuje jako pasivní vrstva, která zaručuje korozní odolnost do teplot 600 až 650 °C [4]. Jako kritická hodnota zaručující ochranu proti korozi bývá označována hranice 12 hm. % Cr [4].

Podle struktury se korozivzdorné oceli dělí na 5 skupin:

- austenitické,
- feritické,
- martenzitické,
- duplexní (dvoufázové),
- precipitačně vytvrditelné.

1.1. Austenitické korozivzdorné oceli

Austenitické oceli legované chromem a niklem vykazují obecně nejvyšší odolnost proti korozi a vysokou úroveň houževnatosti i za nízkých teplot. Mezi další pozitivní vlastnosti patří dobrá houževnatost na úkor pevnosti. Nepřítomnost fázových přeměn činí tyto oceli citlivými k růstu zrna za vysokých teplot [1].

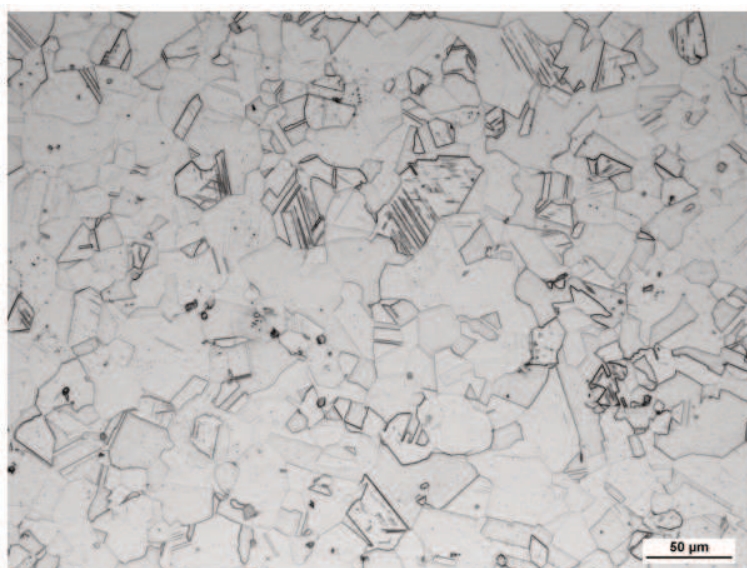
Austenitické korozivzdorné oceli se rozdělují do několika skupin podle obsahu jednotlivých prvků. Druhy ocelí s procentuálními obsahy hlavních a legujících prvků jsou uvedeny v tabulce 1 [1,4]. Chromniklové korozivzdorné oceli jsou v prostředí chloridů náchylné k bodové korozi

a ke koroznímu praskání při napětí. Dá se říci, že cena austenitických ocelí zpravidla stoupá s rostoucím obsahem niklu, proto bývá často část niklu nahrazena manganem. Chrommanganové a chrommanganniklové oceli mají obecně méně významné postavení ve skupině korozivzdorných austenitických ocelí. Vlivem nižšího obsahu chromu nedosahují takové korozní odolnosti.

Tab. 1. Složení vybraných druhů austenitických korozivzdorných ocelí.

Druh oceli	Obsah prvků (hm. %)				
	Cr	Ni	Mn	C	další legury
Cr–Ni	12–25	8–38		0,01–0,15	N, Mo, Cu, Si, Ti, Nb
Cr–Mn–Ni	12–22	3–8	5–12	0,02–0,15	N, Mo, Cu, Ti, Nb
Cr–Mn	10–18		14–25	0,02–0,08	N, Mo, Cu, Ti, Nb

Austenitické oceli jsou paramagnetické a jejich mikrostruktura s typickými dvojčaty je zobrazena na obrázku 1. Austenitickou strukturu si udržují za normálních i velmi nízkých teplot [1]. Intersticiální prvky (C, N, B) zpevňují tuhý roztok a navíc dusík, ve srovnání s uhlíkem, až dvojnásobně navyšuje hodnoty meze kluzu za normálních teplot [3,4].



Obr. 1. Mikrostruktura austenitické korozivzdorné oceli [5].

Na vlastnosti austenitických korozivzdorných ocelí mají vliv různé přísady:

- Mo, Cu, Si – zvyšují korozní odolnost.
- Ti, Nb – karbidotvorné prvky zaručují odolnost proti mezikrystalové korozi, zvyšují žárupevnost, niob vyvolává praskavost svarů.
- N – zvyšuje pevnostní vlastnosti, mez kluzu a odolnost proti bodové a štěrbinové korozi.
- S, Se, Cu, P, Pb – zlepšují obrobitelnost za cenu snížené korozivzdornosti a pevnosti.
- Cr, Al, Si, Ni – zvyšují žáruvzdornost.
- Mn – při obsahu nad 3 % přispívá k vyšší odolnost proti praskavosti svarů a stabilizuje austenitickou fázi.
- B – ve velmi malých množstvích zlepšuje tvařitelnost a zvyšuje žárupevnost, na druhou stranu způsobuje praskavost svarů.
- C – nežádoucí prvek, který zvyšuje pevnostní vlastnosti, vyvolává však náchylnost k mezikrystalové korozi.

Uhlík jako silně austenitotvorný prvek zvyšuje pevnostní charakteristiky. U tohoto typu ocelí však patří mezi nežádoucí prvky, neboť zvyšuje náchylnost k mezikrystalové korozi. V austenitických ocelích dochází za určitých podmínek k precipitaci karbidů typu $M_{23}C_6$ na hranicích zrn, což má za následek jejich zcitlivění [3,4]. Při vzniku hrubých karbidů dochází v blízkosti hranic zrn k ochuzení matrice o chrom a následně může dojít ke koroznímu napadení. Jev zcitlivění je možné potlačit a ocel lze stabilizovat prvky s ještě vyšší afinitou k uhlíku, jakou jsou titan a niob, vyznačující se stabilní vazbou na uhlík.

Častým legujícím prvkem austenitických korozivzdorných ocelí je molybden. Patří mezi feritotvorné prvky, které rozšiřují oblast výskytu feritu. Má-li být zachována čistě austenitická struktura, musí se v oceli zvýšit obsah niklu nebo jiného austenitického prvku. Molybden výrazně zvyšuje odolnost proti bodové a štěrbinové korozi ve všech prostředích s výjimkou vroucích roztoků kyseliny dusičné [1].

Účelem základního tepelného zpracování je získat homogenní tuhý roztok s rozpuštěnými karbidy a jinými fázemi v austenitu. Nazývá se rozpouštěcí žíhání a spočívá v ohřevu na 950–1150 °C a následném rychlém ochlazení pro potlačení vylučování karbidů. Výška teploty při rozpouštěcím žíhání je závislá na druhu oceli.

Oceli stabilizované titanem a niobem se následně zpracovávají stabilizačním žíháním při teplotách 850–950 °C po dobu 2 až 4 hodin. Cílem tohoto tepelného zpracování je primární reakce těchto prvků s uhlíkem, resp. jinými intersticiálními prvky, a umožní tak získat optimální korozní odolnost při zvýšených pevnostních charakteristikách [1,6].

1.2. Feritické korozivzdorné oceli

Feritické oceli obsahují od 12 do 30 % Cr a mikrostruktura je tvořena výhradně feritickými zrny s precipitáty karbidů chromu, které jsou rozptýlené ve feritické matici. Pro zajištění korozivzdornosti musí platit následující vztah [4]:

$$(\% Cr - 17 \% C) > 12,5 \% \quad (1)$$

Tento druh ocelí dobře odolává bodové a šěrbinové korozi, dále korozi pod napětím v prostředí chloridových iontů. Mezi jejich další výhody patří příznivá cena. Na druhou stranu dosahují nižší úrovně vrubové houževnatosti při pokojové teplotě a jsou náchylné k hrubnutí feritických zrn zejména po svařování. Další hrozbou, avšak menší než u austenitických korozivzdorných ocelí, je interkrystalická koroze. Uhlík a dusík mají vysoké difúzní rychlosti. Na hranicích zrn dochází k vylučování karbidů bohatých na chrom. K přednostní korozi potom dochází v ochuzených zónách – oblastech, ve kterých je obsah Cr pod 12 %.

Typický jev, který vykazují feritické oceli, je „křehkost po žíhání při 475 °C“, ke které dochází, jestliže jsou oceli vystaveny po dobu několika hodin teplotě mezi 350 °C až 550 °C [1]. Při vystavení oceli teplotám poblíž 475 °C dochází k výraznému zvýšení tvrdosti na úkor tažnosti a houževnatosti. V případě ocelí s obsahem 25 hm. % Cr je křehnutí daleko rychlejší, než u ocelí s 16 hm. % Cr [1,4]. Tento jev nelze zmírnit přísadami jako je titan, niob a nikl, a snížením obsahu chromu dojde pouze k jeho zpomalení.

Při dlouhodobém žíhání korozivzdorných ocelí na teplotách vyšších než 480 °C dochází ke vzniku křehké, velmi tvrdé intermetalické fáze σ , která vede k technickým potížím při jejich použití [6].

1.3. Duplexní korozivzdorné oceli

Vlastnosti duplexních ocelí jsou dány fázemi, ze kterých jsou tvořeny. Mezi duplexní oceli patří mimo jiné austeniticko-feritické oceli, které jsou odvozeny od klasických austenitických ocelí.

Mají vyšší podíl chromu a nižší obsah niklu, což vede k přítomnosti určitého podílu feritu ve struktuře. Podíl feritu ve struktuře závisí na chemickém složení a tepelném zpracování.

Vyznačují se především vyššími mechanickými vlastnostmi než austenitické oceli, zvýšenou odolností proti mezikrystalové korozi a koroznímu praskání [1]. Svařování je jednodušší než u čistě feritických ocelí. Duplexní oceli legované molybdenem, dusíkem, případně mědí, vykazují vysokou odolnost vůči bodové, štěrbinové a celkové korozi. Jakmile ferit obsahově převažuje nad austenitem, klesá vrubová houževnatost těchto ocelí. Při optimálním složení 40 až 50 % feritu se dosahuje dobrých pevnostních vlastností a vysoké houževnatosti.

Mezi jejich negativní vlastnosti patří náchylnost ke zcitlivění vlivem tvorby karbidů na hranicích zrna, náchylnost k vývinu křehkosti po žihání při 475 °C, častá anizotropie vlastností a zkřehnutí vlivem precipitace fáze σ [4].

1.4. Martenzitické korozivzdorné oceli

Tento typ ocelí obsahuje do 18 hm. % Cr, do 1,2 hm. % C a další legující přísady. Před kalením vykazují austenitickou strukturu. Při tepelném zpracování se provádí kalení z oblasti austenitu do vody, oleje nebo vzduchu a následuje popouštění okolo 650 °C [4]. Tímto způsobem se dají zpracovávat na různé pevnostní úrovně. Jejich nevýhodou je hlavně nižší korozní odolnost než austenitické oceli, náchylnost ke koroznímu praskání pod napětím v prostředí chloridů, při popouštění rovněž dochází k rozvoji popouštěcí křehkosti a zkřehnutí vlivem působení vodíku.

2. KOROZE

Koroze je definována jako interakce mezi materiálem a okolním prostředím [7]. Vlivem koroze obvykle dochází k nežádoucím změnám vlastností materiálů a vede ke zhoršení jejich funkčnosti. Na povrchu materiálu dochází k fyzikálně chemickým procesům a reakcím, které vedou k jeho poškození, resp. znehodnocení. Při reakci kovy nebo slitiny přecházejí do energeticky stabilnějšího stavu, tzv. se oxidují. Oxidace je každá reakce, při níž dochází ke ztrátě elektronů, ke zvýšení oxidačního čísla prvku [1]. Korozi lze rozdělit podle prostředí na:

- chemickou – v nevodivých prostředích,
- elektrochemickou – ve vodivých prostředích (taveninách, elektrolytech).

2.1. Podstata koroze

Většina kovů a slitin je nestálá a samovolně přechází do oxidovaného stavu s různou možností míry přechodu. Oxidace je charakterizována snížením volné entalpie soustavy ΔG [1]. Termodynamický potenciál (zvaný také jako chemický potenciál nebo změna volné entalpie) je možné definovat jako rozdíl chemických potenciálů výchozích a konečných látek. Změna volné entalpie je definována vztahem (2), kde ΔH je změna entalpie, ΔS změna entropie a T je termodynamická teplota soustavy.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Během korozního porušení dochází ke vzniku korozních produktů, které mají značný vliv na charakter a rychlost korozního porušení. Nejznámější korozní produkt je tzv. rez, která nejčastěji vzniká při korozi běžných slitin železa [3]. Největší pravděpodobnost vzniku koroze je u hořčíku, hliníku, manganu nebo zinku. V mnoha prostředích jsou ale tyto kovy podstatně odolnější než ocel, neboť nové korozní produkty tvoří velmi tenké povrchové vrstvy. Tyto vrstvy brání dalšímu prostupu korozního prostředí směrem k základnímu kovu a mají lepší ochranné vlastnosti než ocel. Ty korozní produkty, které jsou krystalické, často obsahují strukturní poruchy – intersticiální nebo substituční ionty, vakance [3,6].

2.2. Koroze za zvýšených teplot

Vliv teploty se může na rychlost koroze projevit jak negativně, tak pozitivně. Při negativním účinku dochází k urychlení elektrochemických reakcí. Pozitivně se projevuje snížením rozpustnosti kyslíku a některých dalších plynů ve vodě. Pokud za zvýšených teplot vznikají korozní produkty, které mají částečně ochranný charakter a tvoří překážku difundujícím iontům, probíhá koroze pomaleji. Oxidace u ocelí probíhá analogicky jako oxidace čistého železa – na povrchu kovu se tvoří oxidická vrstva tvořená Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO [3]. Rychlost oxidace čistého železa probíhá výrazně rychleji než oxidace oceli.

Odolnost vůči oxidaci zvyšují přísady chromu a niklu tím, že na povrchu oceli vytvoří oxidy Cr_2O_3 bohaté na chrom. Jako nejúčinnější prvek pro ochranu vůči korozi se jeví právě chrom. Pro binární slitinu Fe–Cr je při 1 000 °C minimální koncentrace chromu pro tvorbu oxidu na povrchu 14 at %. V ternárním systému Fe–Cr–Ni pro složení 70 at % Ni, 23 at % Fe bývá dostačující obsah okolo 7 at % Cr [1,3]. Stabilita oxidu Fe_2O_3 je dána vyšším obsahem chromu. Nikl, který má nižší afinitu ke kyslíku, příznivě působí na složení, mechanické vlastnosti a přilnavost oxidových vrstev.

Do teplot 600 °C působí příznivě i molybden, vanad, bór nebo wolfram, které vytváří nižších oxidační stupně korozních produktů. Avšak vlivem nízké teploty tavení se mohou tyto oxidy při zvýšených teplotách vypařovat a vyvolávat při teplotách nad 800 °C silnou oxidaci [1].

2.3. Vliv prostředí

Korozní děje se dají také rozdělit dle prostředí, ve kterém probíhají. Nejčastěji se v technické praxi vyskytuje a studuje problematika atmosférické koroze – až u 80 % případů. Předmětem řady výzkumů se stala koroze ve vodním prostředí (jak ve vodě, tak v půdách).

2.3.1. Atmosférická koroze

Jak již bylo řečeno, tento druh koroze se vyskytuje v největším rozsahu, jelikož se většina kovových výrobků používá v zemské atmosféře. Působení atmosférické koroze závisí na velikosti vzdušné vlhkosti a také na přítomnosti řady látek, např. SO₂, NaCl, Cl₂, HCl, NO₂, CO₂ atd. Při atmosférické korozi kovů dochází k redukci kyslíku. Na povrchu ocelí vzniká rez, což je pórovitý precipitát hydratovaných oxidů železa. Vzhledově předmět znehodnocuje a nemá prakticky žádný ochranný účinek. Výjimku tvoří nízkolegované tzv. patinující oceli, u kterých se využívá ochranného a dekoračního účinku rzi, kdy je vrstva přilnavá a rovnoměrná [7,9].

2.3.2. Koroze ve vodách

Při působení čisté vody bez kyslíku na kovový povrch dochází pouze k zanedbatelnému koroznímu poškození. Agresivitu vodného prostředí ovlivňuje především obsah kyslíku, množství a typ rozpuštěných solí i jiných látek organické i anorganické povahy. Dále je významné ovlivnění teplotou, rychlostí proudění a hodnotou pH roztoku. Největší význam na korozi má kyslík, jelikož většinou dochází ke korozní reakci řízenou rychlostí redukce kyslíku, tzv. kyslíkové depolarizaci. Na druhou stranu, při dostatečném množství, podporuje tvorbu ochranných vrstev a u některých materiálů může korozní proces i zpomalovat.

Příčinou korozního praskání ve vodách často bývá výskyt sulfanu a amoniaku. Oxid uhličitý a oxid siřičitý také ovlivňují pH a tím i agresivitu vodního prostředí. Rozpuštěné soli ve vodě také mění hodnotu pH roztoku, zvyšují jeho vodivost a mohou být příčinou lokálních (nerovnoměrných) forem koroze. Nejvýznamnější potíže u mnoha kovů způsobují i v roztoku rozpuštěné halogeny a jejich soli.

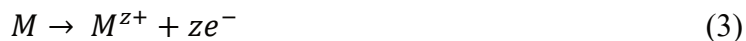
2.4. Chemická koroze

Chemická koroze je reakce probíhající v především v nevodivém prostředí, při níž dochází k samovolné interakci kovu s korozním prostředím, a během které oxidace kovu a redukce oxidující složky probíhají současně. Termodynamická nestálost kovů v různých prostředí je základní příčinou tohoto druhu koroze, kdy kov přechází do stabilnějšího stavu ve formě korozních produktů. V průběhu chemické koroze se korozní produkty vytváří přímo v místech, kde ke korozní reakci došlo [7,10].

2.5. Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze probíhá v elektrolytech a je spojená s výskytem elektrického proudu, respektive s přenosem elektrického náboje v systému. U tohoto druhu koroze dochází ke dvou dílčím reakcím, které nemohou probíhat samostatně, pokud korodujícím kovem neprochází žádný vnější elektrický proud. Jedná se o reakci anodovou a katodovou [1,7].

Anodová reakce je zdrojem elektronů a aby mohl děj rovnovážně pokračovat, musí katodová reakce přijmout stejné množství elektronů. Rovnice (3) popisuje oxidaci kovu, tedy anodovou (oxidační) elektrochemickou reakci.



Katodová elektrochemická reakce (depolarizační), která odpovídá redukci některé oxidující složky roztoku, je vyjádřena rovnicí (4).



Rychlost koroze může být ovlivněna buď anodovou nebo katodovou dílčí reakcí, popřípadě oběma současně. Je-li kov zcela homogenní a jestliže je složení roztoku stejné po celé ploše dotyku s kovem, budou obě reakce probíhat na stejném místě povrchu korodujícího kovu. U nehomogenního kovu probíhají na rozdílných místech [1].

2.6. Pasivita a polarizační křivka

Korozní odolnost některých materiálů spočívá v jejich schopnosti se pasivovat a u ocelí souvisí především s minimálním obsahem chromu. Pasivita je velmi složitý proces, který omezuje chemickou reaktivitu řady materiálů. Tenká ochranná vrstva se na povrchu kovu tvoří reakcí

s okolním prostředím a vede ke zpomalení korozního procesu. Mezi pasivovatelné kovy nejčastěji využívané v praxi patří železo, chrom, hliník a titan.

Pro vyjádření hnací síly reakce se využívají hodnoty elektrodového potenciálu E a proudu I , případně proudové hustoty J . Vztah mezi proudem probíhajícím při jednoduché elektrochemické reakci a rychlostí příslušné reakce je dán Faradayovým zákonem (viz rovnice 5), kde m je množství zreagované látky v gramech, A je atomová (molekulová) hmotnost zreagované látky, Q je prošlý elektrický náboj v Coulombech, F je Faradayova konstanta, i je proud v ampérech, t je čas v sekundách [13].

$$m = \frac{A}{n F} Q = \frac{A}{n F} i t, \quad (5)$$

Pro průběh koroze kovu má základní význam potenciál příslušné elektrody. Pro rovnováhu každé elektrochemické reakce, která probíhá mezi kovovým povrchem a elektrolytem, existuje přesně určená hodnota rovnovážného elektrodového potenciálu E_r . Tento potenciál vyjadřuje termodynamickou rovnováhu reakce. Korozní reakce nemůže navenek probíhat (jak ve směru oxidace, tak redukce), jestliže povrch elektrody má elektrodový potenciál E rovný rovnovážnému potenciálu E_r [7,13].

Na elektrodě probíhá příslušná reakce ve směru oxidace tehdy, když elektrodový potenciál E je pozitivnější oproti rovnovážnému E_r . Příslušná reakce ve směru redukce probíhá, jestliže je elektrodový potenciál E negativnější oproti rovnovážnému E_r .

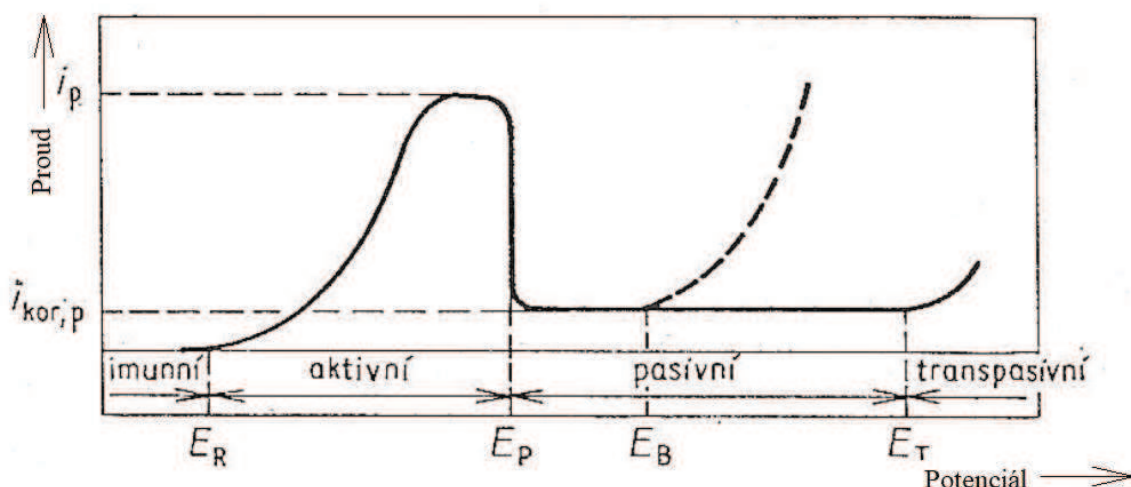
Proces přechodu kovu do pasivního stavu lze určit z anodické části polarizační křivky. Potenciál elektrody E a rychlost reakce vyjádřená příslušným proudem (proudovou hustotou j) jsou vzájemně vázány vztahem 6, jejichž grafickým vyjádřením je polarizační křivka [13]. Proudová hustota j charakterizuje množství náboje prošlého rozhraním kov – elektrolyt o jednotkové ploše za jednotku času.

$$j = f(E) \quad (6)$$

Na obrázku 2 je znázorněn průběh rychlosti koroze na potenciálu. Na dané křivce jsou vyznačeny jednotlivé korozní stavy. V prvním stádiu, které je označováno jako stádium imunity, nedochází k žádnému koroznímu napadení a kov nereaguje s okolním prostředím. Kov je v tomto stavu z hlediska koroze termodynamicky stabilní [16]. Jakmile začnou ionty kovu přecházet do okolního prostředí, nastává stádium aktivity, kdy je kov aktivně korodován. Tento

děj je samovolný. V pasivní oblasti je kov pokryt pasivní vrstvou korozních produktů. Tyto produkty kov chrání a zabraňují zvýšení rychlosti koroze [7,13,15].

Přechod do pasivního stavu je charakterizován pasivační proudovou hustotou j_p a pasivačním potenciálem E_P . Nad hodnotou E_P je dosaženo pasivního stavu. Na počátku pasivace dosahuje anodická reakce maximální hustoty proudu, která je označována jako pasivační proudová hustota. Hustota proudu v pasivním stavu $J_{kor,p}$ je v oblasti pasivity prakticky nezávislá na potenciálu [7,13].



Obr. 2. Polarizační křivka – závislost proudové hustoty na elektrodovém potenciálu [7].

Oblast pasivity končí potenciálem transpasivace E_T , nad touto hodnotou se rychlost anodické reakce zvyšuje. V intervalu mezi pasivačním a transpasivačním potenciálem zůstává proudová hustota konstantní. Při potenciálech vyšších než E_T , se obnovuje oxidace kovu na vyšší oxidační stupeň a je s ní spojen nárůst proudové hustoty. V oblasti transpasivity dochází k oxidaci některé ze složek materiálu. Pokud korozní prostředí neobsahuje ionty, které místně porušují pasivní vrstvu, bude kov korodovat víceméně rovnoměrně na celém povrchu.

Potenciál bodové koroze (pittingu) je na polarizační křivce označen E_B a vyjadřuje nejnižší hodnotu potenciálu, od něhož bodová koroze začíná stabilně probíhat [7,10]. Smluvně je definován jako potenciál, při kterém dosáhne hustota proudu obvykle kolem $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ anebo jako prudká změna potenciálu na polarizační křivce. Čím jsou materiály odolnější vůči bodové korozi, tím je hodnota tohoto potenciálu kladnější.

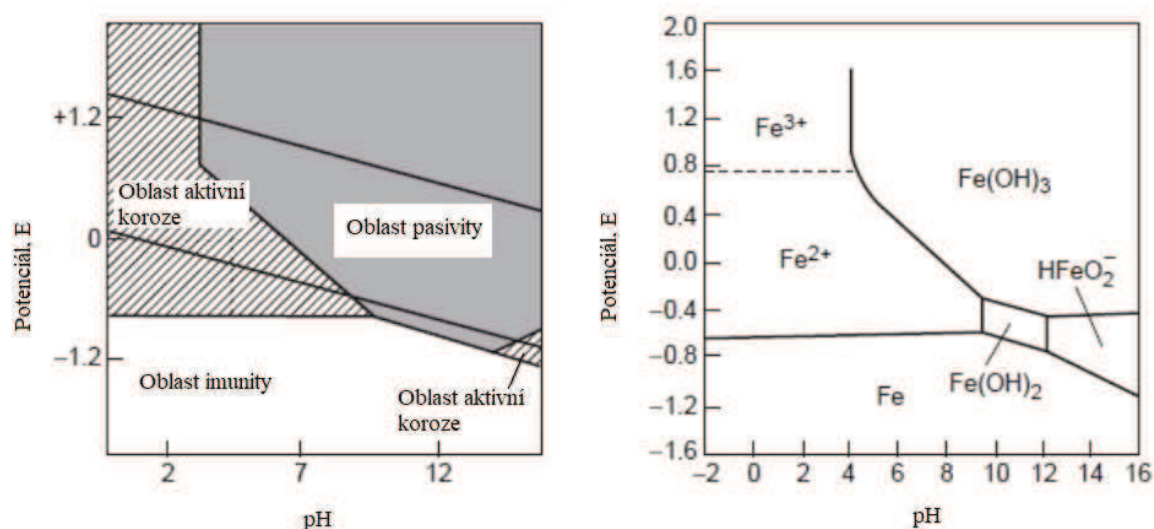
U korozivzdorných ocelí je tloušťka pasivní vrstvy řádově v jednotkách nanometrů a je obvykle tvořena hydratovanými oxidy obohacenými chromem, molybdenem, případně křemíkem. Je-li

povrch matrice nehomogenní nebo je poškozen (především v místech vměstků, intermetalických sloučenin, karbidů), může být jeho stabilita znatelně zeslabena. K dalšímu zeslabení dochází v elektrolytech, které obsahují halogenidy (chloridy, flouridy, atd.).

2.7. Pourbaixovy diagramy

Pourbaixovy diagramy – diagramy závislosti potenciálu na pH, slouží k vyhodnocení korozního chování různých kovů v daném prostředí o definovaném pH [16]. Dané diagramy zachycují stavy kovů v závislosti na parametrech prostředí. Nevypovídají však nic o rychlosti koroze.

V oblasti koroze a protikorozní ochrany nacházejí Pourbaixovy diagramy značné využití. Jsou využívány pro modelování korozního chování kovů v konkrétním korozním prostředí. Obrázek 3 znázorňuje Pourbaixův diagram pro čisté železo. Je zřejmé, že se dá železo převést z aktivního korozního stavu do stavu pasivovaného pouhou změnou pH prostředí. Důsledkem převedení do tohoto stavu je snížení korozní rychlosti až o několik řádů [16].



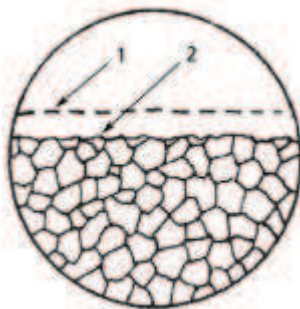
Obr. 3. Pourbaixovy diagramy pro čisté železo [14].

2.8. Druhy koroze

Koroze kovů se projevuje hmotnostním a rozměrovým úbytkem materiálu, tvorbou korozních produktů a také strukturním poškozením materiálu. Vlivem pasivní vrstvy získávají oceli a slitiny vynikající odolnost proti celkové korozi. V některých místech může být pasivita narušena a vznikají místní (lokalizované) druhy koroze – bodová, mezikrystalová, štěrbinová apod. Každý druh koroze probíhá za jiných podmínek a v některých případech mohou probíhat i současně [1,10].

2.8.1. Celková koroze

Při tomto druhu koroze je povrch oceli vystavený elektrolytu rovnoměrně a v porovnání s místními druhy je méně nebezpečný. Během napadení dochází k úbytku materiálu rovnoměrně na celém povrchu a dá se relativně snadno předpovídat jeho rychlost. Schéma celkového napadení je na obrázku 4. Pozice 1 představuje původní povrch a pozice 2 povrch po napadení.



Obr. 4. Celková koroze [10].
1 – původní povrch, 2 – povrch po napadení

2.8.2. Pitting – bodová koroze

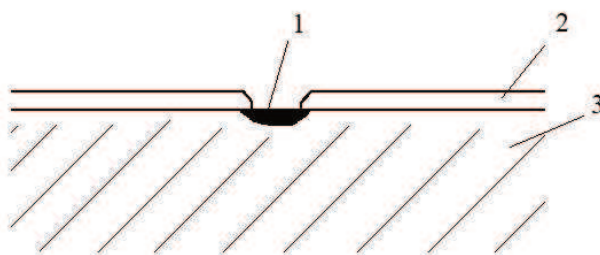
Během bodové koroze vznikají na povrchu kovového materiálu hluboké důlky, přitom okolní povrch zůstává bez pozorovatelného napadení. K tomuto typu napadení dochází především v roztocích obsahující chlor, brom, fluor nebo jod a jejich soli – halogenidy těžkých kovů nebo chlornany. Ionty halogenidů snadno pronikají ochranným pasivním filmem a dochází k místnímu anodovému rozpouštění v aktivním stavu. Samotné korozní napadení proniká do hloubky a může způsobit i proděravění tlustého plechu nebo trubky [7,9].

Bodová koroze se vyskytuje u celé řady pasivovatelných kovů (korozi-vzdorných ocelích, hliníku, železe i mědi) a schematicky je zobrazena na obrázku 5.



Obr. 5. Bodová koroze [10].

V místech, kde je povrch ovlivněn chemickými i fyzikálními heterogenitami (není spojitý) dochází k místnímu porušení pasivní vrstvy. Jedná se především o místa vad materiálu vyúsťujících na povrch, také o nekovové vměstky např. MnS, FeS, CaS [9]. V kyselých roztocích se snadno rozpouštějí za vzniku sulfanu H_2S , který urychluje anodové i katodové děje korozních pochodů. V defektech je zvýšená schopnost přechodu kovových iontů do roztoku a současně zde dochází k přednostní adsorpci a koncentraci iontů Cl^- . Na obrázku 6 je vykreslen vměstek, který není chráněn pasivní vrstvou. Právě tato částice je příčinou místního napadení [13].

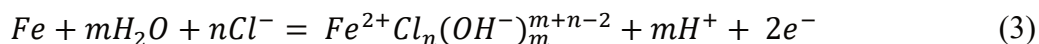


Obr. 6. Vměstek jako příčina korozního napadení [13].
1 – nečistota v kovu, 2 – pasivní ochranná vrstva, 3 – korodovaný kov

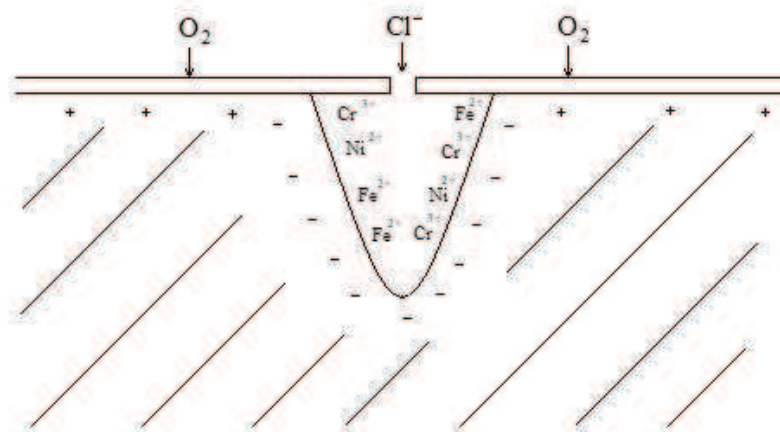
Mechanismus vzniku bodové koroze lze rozdělit na 2 stadia [1]:

- nukleační,
- vývojové.

Nukleační stádium spočívá v místním narušení pasivního filmu po určité inkubační době a v iniciaci aktivního korozního centra. Ve vývojovém stádium dochází k růstu aktivních korozních center ve formě bodů [1]. Schématické znázornění bodové koroze je na obrázku 7. V počátečním stádiu dochází k přednostnímu rozpouštění železa dle rovnice (3) a povrchová vrstva se obohacuje o chrom [1,3].



Reakce je spojena s koncentrací iontů Cl^- a s lokálním poklesem pH (vlivem narůstající koncentrace H^+). Narušená neutralita roztoku podporuje migraci iontů Cl^- z okolního roztoku. Značně kyselé prostředí zvyšuje rychlost rozpouštění, což vede k dalšímu poklesu pH a přísunu aniontů Cl^- , takže proces se stává autokatalytickým [1]. Uvnitř aktivního bodu je chemické složení roztoku značně odlišné od složení okolního prostředí a v průběhu korozního děje se nepřetržitě mění.

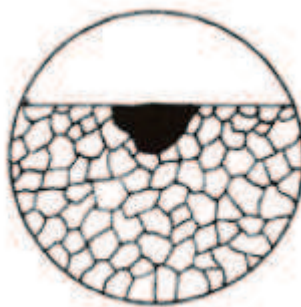


Obr. 7. Schématické znázornění bodové koroze (převzato a upraveno z [1]).

S rostoucí koncentrací chloridových iontů stoupá i rychlost bodové koroze. Naopak přidání inhibitoru do kapaliny nebo plynu může mít za následek snížení korozního působení. Mezi inhibitory se řadí třeba chromany (soli odvozené od kyseliny chromové), které vytváří na povrchu oceli nebo hliníku pasivní vrstvu, která zabraňuje oxidaci. Dalšími inhibitory jsou například fosforečnany, dusitany anebo kyselina askorbová [17].

2.8.3. Důlková koroze

Bodové korozi je velmi podobná důlková koroze, která se také projevuje lokálním porušením ochranné vrstvy za vzniku aktivního centra. Liší se pouze geometrií napadené oblasti. U důlkové koroze se hloubka přibližně rovná jeho šířce, jak se zobrazeno na obrázku 8.

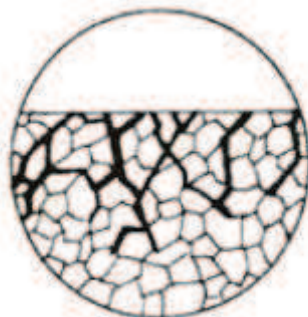


Obr. 8. Důlková koroze [10].

2.8.4. Mezikrystalová koroze

U mezikrystalové koroze dochází k přednostnímu napadení hranic zrn a je doprovázen zhoršením mechanických vlastností. Schématické znázornění mezikrystalové koroze je na obrázku 9. Koroze může probíhat po hranicích některých, nebo všech zrn [13]. Mezikrystalové korozi přednostně podléhají slitiny, u kterých dochází při ohřevu, tepelném

zpracování či stárnutí ke změnám struktury na hranicích zrn. Touto korozí je porušena soudržnost zrn a slitina postupně ztrácí svou pevnost a houževnatost [1]. U korozivzdorných ocelí dochází často k mezikrystalové korozi ve svarových švech a jejich okolí [1,2].



Obr. 9. Mezikrystalová koroze [10].

3. METODY STUDIA KOROZÍHO NAPADENÍ

K získání informací o průběhu koroze se provádějí experimentální zkoušky (v laboratorním prostředí nebo provozu). Provozní zkoušky mohou být prováděny jak na částech konstrukcí, tak na celých zařízeních. Za přesně daných podmínek se v laboratorním prostředí zkouší především malé tzv. reprezentativní vzorky. Hlavní výhodou laboratorních zkoušek je možnost zrychlení celého procesu. V provozu se především z technologických důvodů provádí zkoušky bez urychlení.

Metody studia koroze se obecně dělí na zkoušky:

- expoziční,
- elektrochemické.

3.1. Expoziční korozní zkoušky

Vzorky jsou v případě expozičních zkoušek vystaveny působení korozního prostředí. Dle složitosti a podmínek se dělí na několik typů a dají se provádět za normálních i zvýšených teplot.

3.1.1. Zkouška úplným ponorem

Jedna z nejjednodušších korozních zkoušek je zkouška úplným ponorem. Do zkušební nádoby, která obsahuje příslušné korozní prostředí, jsou vloženy vzorky přesně daných rozměrů. Při této zkoušce je nutné dodržet různé zákonitosti – vzdálenost vzorků mezi sebou, ode dna a od stěn.

Během zkoušky se dají použít vzorky vždy jen jednoho materiálu. Jedná se o zkoušky, které trvají od 4 do 32 dnů.

3.1.2. Dlouhodobá atmosférická zkouška

Při dlouhodobých atmosférických zkouškách se vzorky dlouhodobě vystaví atmosférickému prostředí. Toho prostředí se dělí dle agresivity na několik stupňů a musí se co nejpřesněji podobat provozním podmínkám, kterým bude výrobek vystaven. Doba expozice je delší než 6 měsíců, ideálně několik let.

3.1.3. Zkouška v korozní komoře

Zkouška v korozní komoře se řídí normou ČSN EN ISO 9227 – Korozní zkoušky v umělých atmosférách, zkoušky solnou mlhou. Norma stanoví postup, zařízení a chemikálie pro zkoušku. Využívá se neutrální solná mlha, okyselená mlha a okyselená solná mlha s chloridem měďnatým. Při zkoušce se posuzuje korozní odolnost kovových materiálů jak s trvalou nebo dočasnou protikorozní ochranou, tak bez ní [21]. Tyto zkoušky nejsou vhodné pro porovnávání a srovnávání různých materiálů z hlediska jejich korozní odolnosti.

3.1.4. Zkouška v kondenzační komoře

Zkouškou v kondenzační komoře se na zkoušených vzorcích vyvolá korozní proces, přičemž se sleduje jejich chování vůči působení kondenzované vlhkosti. Provádí se dle normy ČSN EN ISO 6988 – Kovové a jiné anorganické povlaky. Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti [22]. Norma stanoví metodu pro zjišťování odolnosti materiálu proti zkondenzované vlhkosti obsahující oxid siřičitý, přičemž je vhodná pro zkoušení kovových a anorganických povlaků. Vzorky jsou umístěny do kondenzační komory a vystaveny agresivnímu prostředí za zvýšené teploty.

3.2. Elektrochemické korozní zkoušky

U elektrochemických zkoušek probíhajících v korozním prostředí se sleduje závislost mezi korozním potenciálem a procházejícím proudem přes sledovaný povrch a jejich vzájemná časová závislost. Na základě charakteru polarizační křivky lze získat informace o rychlosti koroze a náchylnosti k určitému typu korozního napadení.

Přístroj pro elektrochemické zkoušky se nazývá potenciostat. Během zkoušky je možné stanovit hodnotu korozního potenciálu. Samotný potenciál přiváděný na vzorek se s časem mění a vyjadřuje napětí vůči srovnávací elektrodě. Při měření se vykreslují polarizační křivky, které popisují závislost proudové hustoty J na elektrodovém potenciálu E .

3.2.1. Potenciodynamická zkouška

Při potenciodynamické zkoušce je měřena závislost proudové hustoty na potenciálu zkušební vzorků vůči referenční elektrodě, kdy potenciál roste plynule nebo po stupních [17]. Zkouška se z větší části využívá pro vzorky bez povrchové úpravy v elektrolytu s dobrou elektrickou vodivostí. V průběhu měření se vyhodnocuje závislost proudové hustoty na potenciálu zkoušeného vzorku vůči referenční elektrodě. Potenciodynamická zkouška je vhodná pro výzkum iniciace a kinetiky lokalizovaných druhů koroze.

3.2.2. Potenciostatická zkouška

V průběhu potenciostatické zkoušky se opět využívá několik možných variant měření. První spočívá v zaznamenání závislosti proudové hustoty na elektrodovém potenciálu. Elektroda se v tomto případě polarizuje konstantním potenciálem. U druhé varianty se měří při předem zvolených hodnotách potenciálu závislost proudu na čase $J = F(t)$.

3.2.3. Galvanostatická zkouška

Během galvanostatické zkoušky se sleduje časová závislost potenciálu při zadané proudové hustotě, která je v celé době zkoušky konstantní. Při každé zkoušce je nutné použít nezkoušený a předem neovlivněný povrch vzorku. Po předepsané době, obvykle 25 až 30 minut, se pro zvolenou kritickou proudovou hustotu ustálí potenciál, který se určí jako potenciál bodové koroze [17,18].

3.2.4. EIS – elektrochemická impendanci spektroskopie

Metoda EIS umožňuje měřit korozní odolnost a elektrické vlastnosti kovu v korozním prostředí. Dají se zkoumat vzorky opatřené elektricky nevodivým nátěrem, nebo provádět zkoušky v elektrolytech s nízkou vodivostí. Rozdíl mezi předchozími zkouškami je v případě signálu, který je vybuzen střídavým napětím. Míra povrchového poškození materiálu se stanovuje pomocí měřené změny impedance, která charakterizuje vlastnosti materiálu při průchodu střídavého el. proudu o měnící se frekvenci.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

ČÁST A: VLIV TEPLoty NA VZNIK BODOVÉ KOROZE

Experimentální část diplomové práce je rozdělena do dvou sekcí. V následující první části je popsán vliv teploty na vznik bodové koroze u dvou materiálů s odlišným obsahem síry. Druhá část práce je věnována vlivu přídavku titanu na korozní odolnost vměstků nacházejících se v oceli, a je popsána níže.

4. EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL

Pro vyhodnocení mechanismu vzniku bodové koroze u vysocелеgovaných materiálů byla použita korozivzdorná ocel AISI 304. Konkrétně se jednalo o dva připravené vzorky – první vzorek se zvýšeným obsahem síry (dále označen jako vzorek J5) a druhý použitý vzorek s nižším obsahem síry a manganu (označen jako vzorek K2). Chemické složení obou vzorků je uvedeno v tabulce 2.

Tab. 2. Chemické složení zkoumaných vzorků z korozivzdorné oceli typu 304.

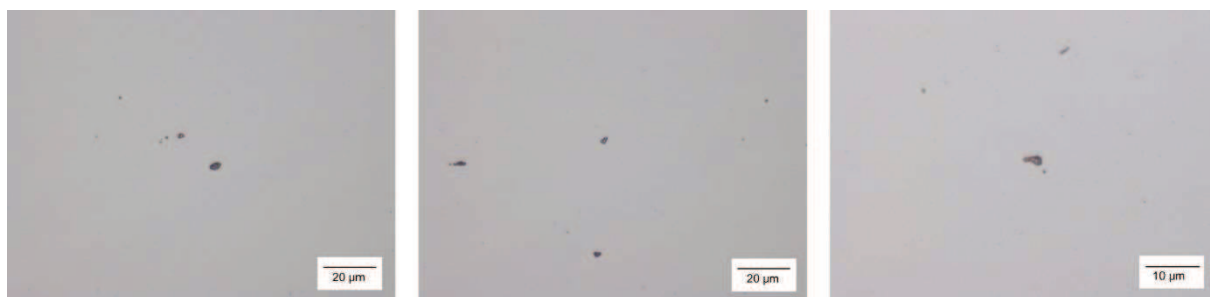
Obsah prvků (hm. %)							
Vzorek	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
J5	0,051	0,39	1,51	0,039	0,0215	8,27	18,28
K2	0,034	0,6	0,81	0,018	0,0003	9,69	17,94

Obsah prvků (hm. %)						
Vzorek	Cu	Ti	Al	N	O	Mo
J5	0,35	0,002	0,002	0,0799	0,0023	0,21
K2	0,01	–	0,003	0,0033	0,0058	0,02

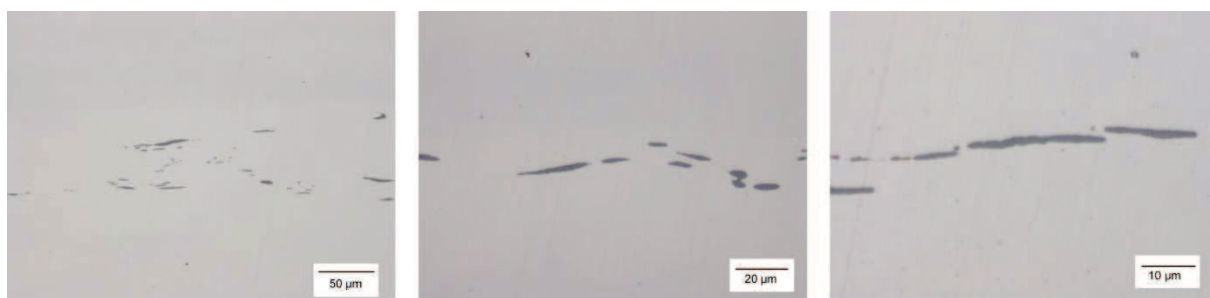
U obou vzorků se nejprve provedlo tepelné zpracování při teplotě 1100 °C po dobu 30 minut. Zahřátí na požadovanou teplotu trvalo 1 hodinu a po výdrži byly vzorky ochlazeny do ledové vody. Následně se vzorky mechanicky vybrousily SiC brusným papírem s postupnou zrnitostí od 150 do 1500. Jako dokončující operace po broušení následovalo leštění diamantovými pastami, nejdříve pastou se zrnitostí 6 µm a finálně pastou 1 µm. Před samotným pozorováním optickým nebo skenovacím elektronovým mikroskopem byly vzorky omyty deionizovanou vodou, opláchnuty ethanolem a řádně vysušeny.

4.1. Typ a složení vměstků

Pro pozorování a vyhodnocení nečistot a vměstků byl použit optický mikroskop. Pozorování bylo provedeno na vyleštěných vzorcích. Na obrázku 10 jsou viditelné sférické vměstky nacházející se u vzorku K2. Jejich velikost není větší než 4 μm , pravděpodobně vlivem nízkého obsahu síry. Na obrázku 11 je viditelný protáhlý tvar vměstků MnS u korozivzdorných ocelí se zvýšeným obsahem síry a manganu. U tohoto vzorku byly zpozorovány i vměstky s velikostí větší než 20 μm . Oproti vzorku K2 se také výrazně zvýšil jejich počet.



Obr. 10. Vzorek K2 – inkluze.

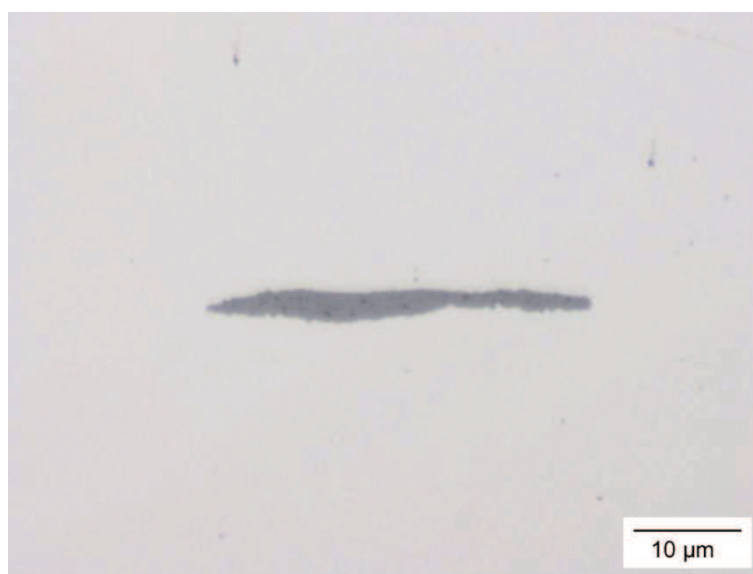


Obr. 11. Vzorek J5 – vměstky typu MnS.

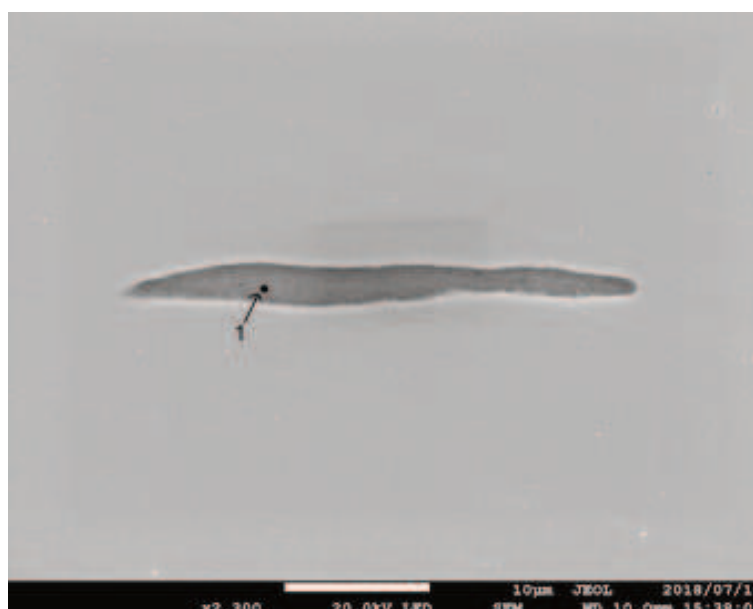
Pro ověření typu a chemického složení vměstku pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (dále jako zkratka SEM) byl použit jeden vměstek detekovaný ve vzorku J5. Nejdříve byl zkoumán pomocí optického mikroskopu (viz. obrázek 12), poté nachystán pro pozorování a analýzu na SEM (obrázek 13). Také byla provedena semikvantitativní EDX analýza chemického složení v bodě 1 na obrázku 13. Koncentrace prvků v daném bodě byla následující:

- mangan: 48 at. %,
- síra: 46 at. %,
- chrom: 5 at. %.

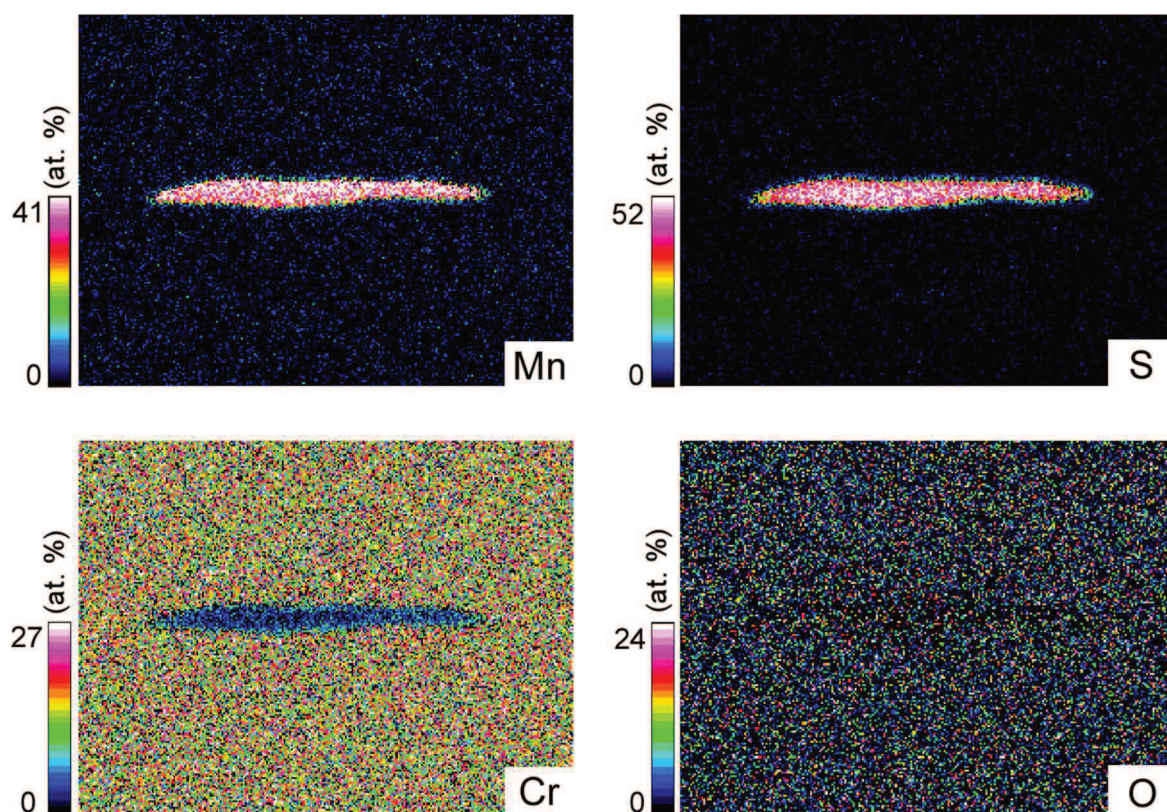
Pro vyhodnocení rozložení prvků v matrici a samotném vměstku byly sestaveny prvkové mapy se zaměřením na Mn, Cr, S a O (viz. obrázek 14). Analýza prokázala, že vměstek obsahoval značné množství manganu a síry. Dále byl detekován i chrom. Další prvky jako hliník, železo nebo nikl byly analyzovány jen ve velmi malém množství. Touto analýzou bylo prokázáno, že se ve vzorku J5 opravdu vyskytovaly vměstky typu MnS, které se vyznačovaly protáhlým tvarem a světle šedým zbarvením při pozorování optickým mikroskopem.



Obr. 12. Vměstek typu MnS zachycený optickým mikroskopem.



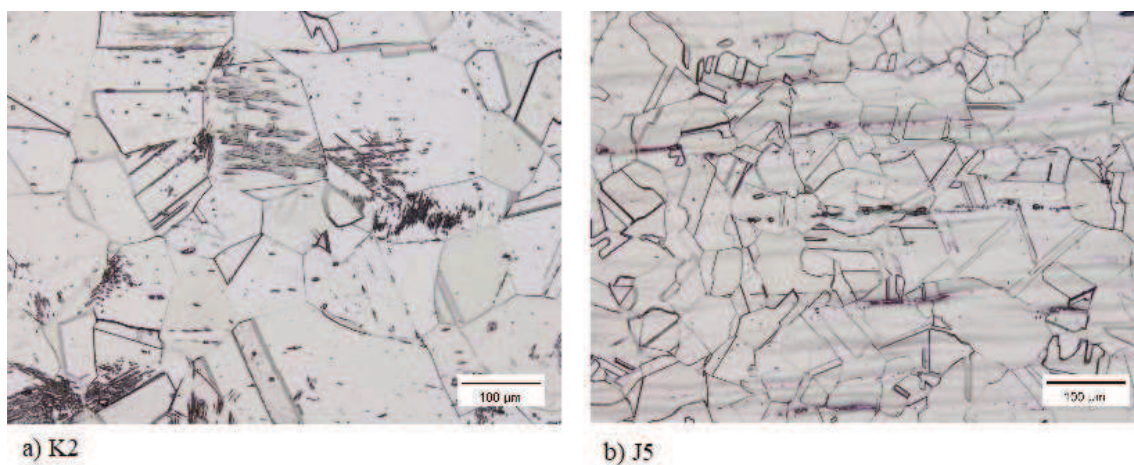
Obr. 13. Vměstek typu MnS zachycený pomocí SEM.



Obr. 14. EDS mapping MnS vměstku.

4.2. Mikrostruktura

Po tepelném zpracování a vyhodnocení vměstků se zkoumala mikrostruktura. V prvním kroku se provedlo elektrolytické leptání v kyselině šťavelové s hustotou procházejícího proudu $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ po dobu 90 sekund. Následovalo vyhodnocení optickým mikroskopem. Jak je zobrazeno na obrázku 15, struktura obou vzorků po rozpouštěcím žíhání je austenitická s žíhacími dvojčaty a bez viditelných karbidů vyloučených na hranici zrn.



Obr. 15. Mikrostruktura vzorků, a) K2, b) J5.

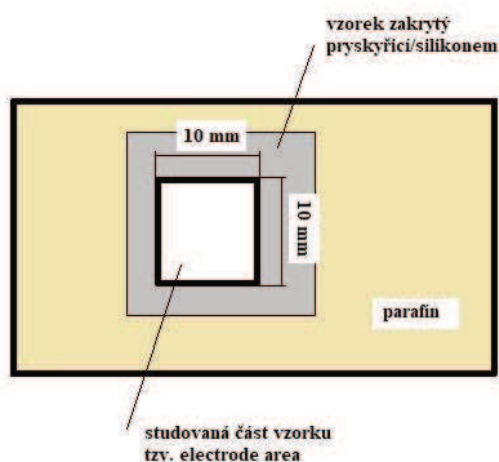
5. POLARIZACE

Pro studium korozních dějů byly využity elektrochemické metody, při kterých se zaznamenala závislost mezi potenciálem a hustotou korozního proudu přes sledované povrchy vzorků. Během měření se zkoumaly polarizační křivky, ze kterých se dá vyčíst náchylnost daného druhu oceli k výskytu lokalizovaného druhu koroze – pittingu. Pro polarizační měření se využívalo trojelektrodrového zapojení: vzorek byl připojen jako pracovní elektroda a platinová destička jako pomocná elektroda. Jako referenční (srovnávací) elektroda sloužila Ag/AgCl (3,33 M KCl) elektroda. Jedná se o stříbrný drátek pokrytý vrstvou AgCl v roztoku KCl. Všechny naměřené potenciály v této části diplomové práce byly vztaženy právě k Ag/AgCl (3,33 M KCl) elektrodě, jejíž potenciál je konstantní. Potenciál byl skenován konstantní rychlostí 23 mVmin^{-1} .

Měření probíhalo elektrochemickou metodou na přístroji (potenciostatu) zhotoveném v laboratoři na Tohoku univerzitě v Sendai v Japonsku. Na obou vzorcích se nejprve provedlo měření v makroskopickém měřítku. Poté následovalo studium korozních procesů na mnohem menším povrchu, jednalo se tedy o vyhodnocení pomocí mikroskopických metod.

5.1. Makroskopické měřítko

Makroskopické polarizační křivky byly měřeny ve dvou různých roztocích. Jednalo se o roztoky 0,1 M NaCl (pH 5,5) a 0,1 M Na₂SO₄ (pH 5,8). Oba roztoky byly připraveny z analyticky čistých chemikálií a deionizované vody. Během výzkumu se provedlo několik měření při různých teplotách, konkrétně při 25 °C, 50 °C a 80 °C.

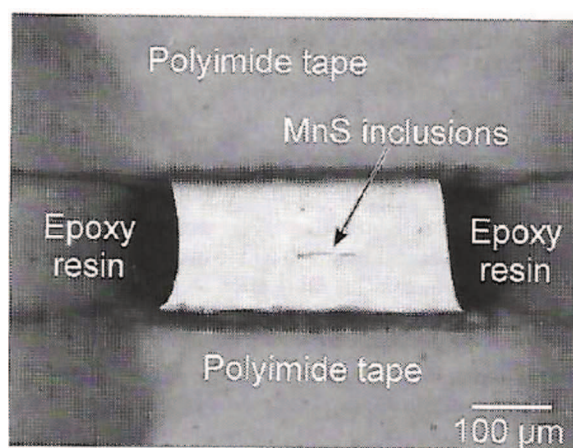


Obr. 16. Maskování vzorku pro polarizaci – makroměřítko.

Před samotným měřením při 25 °C byly vzorky čištěny ultrazvukem pomocí ethanolu. Pro polarizaci byla potřebná velikost zkoumané aktivní plochy vzorku přibližně 10 mm x 10 mm. V této studované oblasti se nacházelo nemalé množství vměstků typu MnS. Schématické znázornění maskování vzorku pro makroskopické měření polarizačních křivek je vidět na obrázku 16. Maskování vzorku bylo provedeno ručně, nejdříve pomocí epoxydové pryskyřice, následně pomocí parafínu. Tímto způsobem se zabránilo tomu, aby se celý povrch vzorku dostal do styku s elektrolytem. Při vyšších teplotách bylo nutné použít místo pryskyřice silikon. Následující maskování proběhlo stejně jako za nízkých teplot, tedy že se silikon překryl parafínem. Po samotném měření byly vzorky opláchnuty deionizovanou vodou a vysušeny pro pozorování optickým mikroskopem.

5.2. Mikroskopické měřítko

Mikroskopické měření se provedlo u vzorku J5 za použití roztoku 0,1 M NaCl při teplotách 25 °C a 50 °C. Naměřené pH elektrolytu bylo 5,4. Roztok byl opět připraven z analyticky čistých chemikálií a deionizované vody. Pro studium korozních procesů při obou teplotách se vzorky zakryly nejdříve silikonem, poté epoxidovým lakem, a nakonec polyimidovou lepicí páskou. Maskování se provedlo ručně s využitím laserového mikroskopu. Obrázek 17 zachycuje maskování vzorku pro mikroelektrochemické měření [9].



Obr. 17. Maskování vzorku pro polarizaci – mikroměřítko [9].

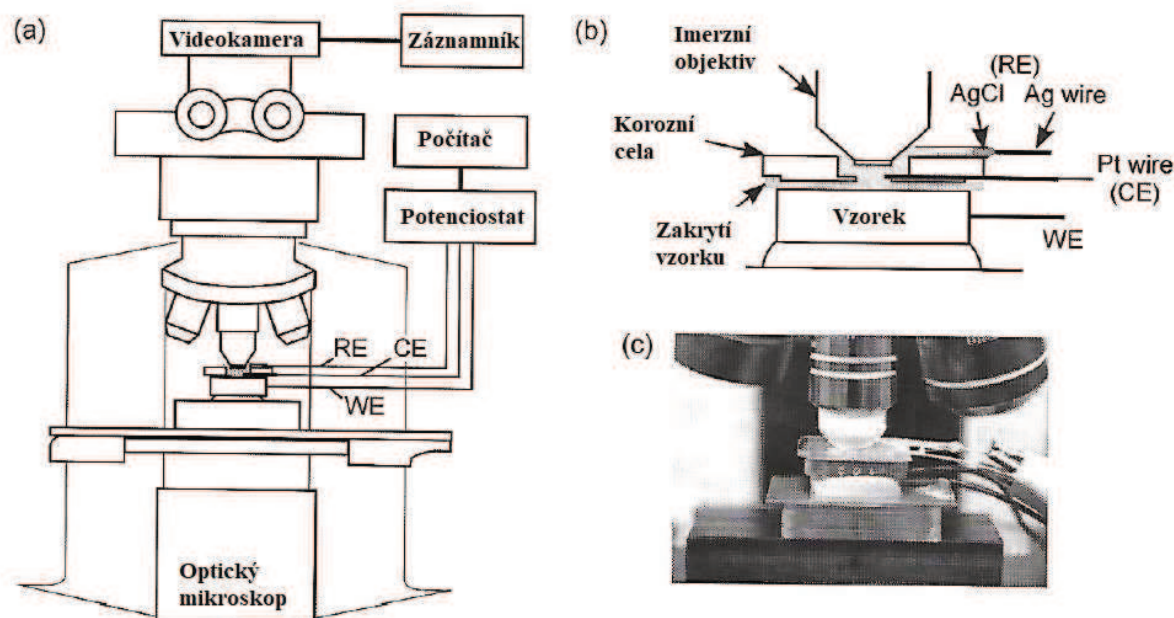
MnS inclusions = vměstky typu MnS, epoxy resin = epoxydová pryskyřice, polyimide tape = polyimidová páska

Při teplotě 25 °C byla studována oblast o velikosti cca 200 μm x 200 μm. V této oblasti se nacházel jeden MnS vměstek. Pro teplotu 50 °C byla již studovaná oblast o trochu větší. Konkrétně se jednalo o velikost přibližně 270 μm x 270 μm s několika vměstky. Po polarizaci

se vzorky opláchly deionizovanou vodou a řádně vysušily pro pozorování optickým i skenovacím elektronovým mikroskopem.

5.2.1. *In situ* systém

Na obrázku 18 je ukázáno schématické znázornění nastavení pro *In Situ* pozorování během polarizačních měření. Toto experimentální zařízení bylo nastaveno v laboratoři elektrochemické koroze na Tohoku univerzitě v Japonsku. Malá korozní cela byla umístěna na vzorek se zamaskovaným povrchem a malou aktivní plochou vzorku. Zmenšená Ag/AgCl referenční elektroda a platinový drátek jako pomocná elektroda byly umístěny tak, jak je zobrazeno na obrázku 18 b) a 18 c).



Obr. 18. Schématické znázornění nastavení pro *in situ* pozorování během mikroelektrochemických měření [9].

RE (reference electrode) = referenční elektroda, *CE* (counter electrode) = pomocná elektroda,
WE (working electrode) = pracovní elektroda,
Pt (*Ag*) wire = platinový (stříbrný) drátek,

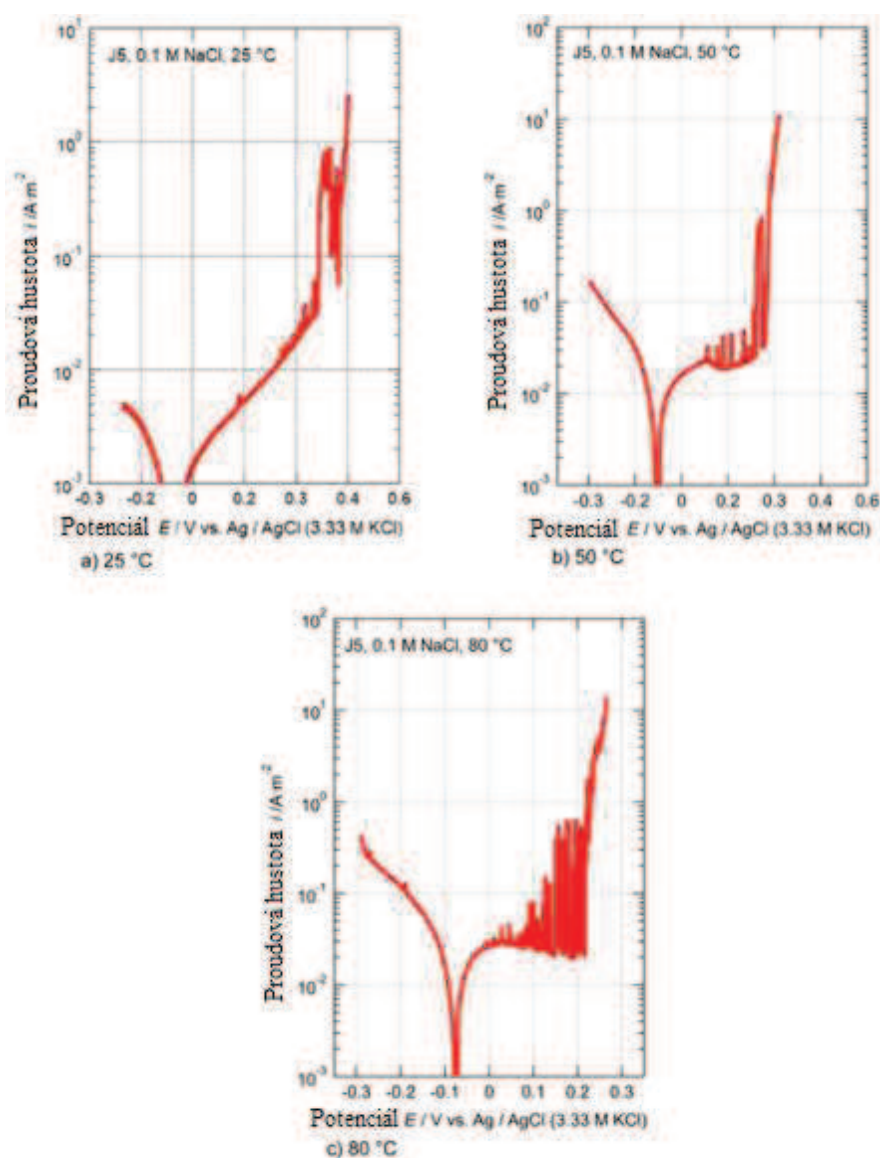
Během elektrochemického měření byla aktivní plocha vzorku pozorována optickým mikroskopem (BX51M, Olympus) s vodním imerzním objektivem (LUMPlan F1 100 XW, Olympus) se zvětšením 100x. Čočka objektivu byla ponořena do elektrolytu, který se nacházel uvnitř cely na povrchu studovaného vzorku (obrázek 18b). Povrch vzorku byl po celou dobu snímán barevnou videokamerou (CSD240, Olympus), díky které bylo získáno video, které znázorňuje průběh vzniku bodové koroze u MnS vměstků během polarizace.

6. VÝSLEDKY A DISKUZE

Následující část zobrazuje výsledky měření u vzorků J5 a K2 při různých teplotách a zkušebních podmínkách.

6.1. Vzorek J5 – makro měření v roztoku 0,1 M NaCl

Na obrázku 19 jsou znázorněny makroskopické polarizační křivky naměřené v roztoku 0,1 M NaCl u vzorku J5 při různých teplotách. V tomto roztoku byla u vzorku J5 vždy detekována bodová koroze, jak je patrné z prudké změny proudové hustoty na polarizační křivce.



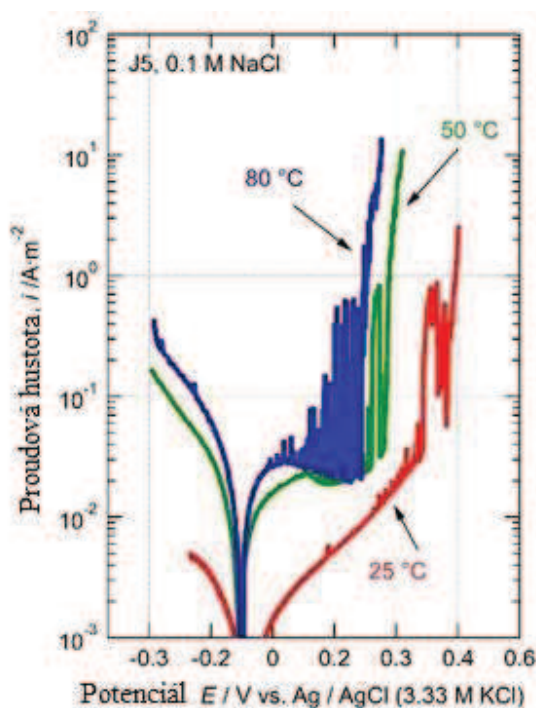
Obr. 19. Vzorek J5 – makroskopické polarizační křivky při a) 25 °C, b) 50 °C, c) 80 °C.

Prudký nárůst proudové hustoty indikuje vznik tzv. stabilního pittingu. Oproti tomu tzv. metastabilní pitting je charakteristický prudkým nárůstem a následným poklesem. Hodnoty naměřených potenciálů při začátku měření, vzniku metastabilního a stabilního pittingu jsou shrnuty do tabulky 3.

Tab. 3. Vzorek J5 – hodnoty naměřených potenciálů pro různé teploty.

Místo měření	Potenciál [V]		
	25 °C	50 °C	80 °C
Začátek	-0,25	-0,30	-0,30
Metastabilní pitting	0,25	0,15	0,00
Stabilní pitting	0,35	0,30	0,25

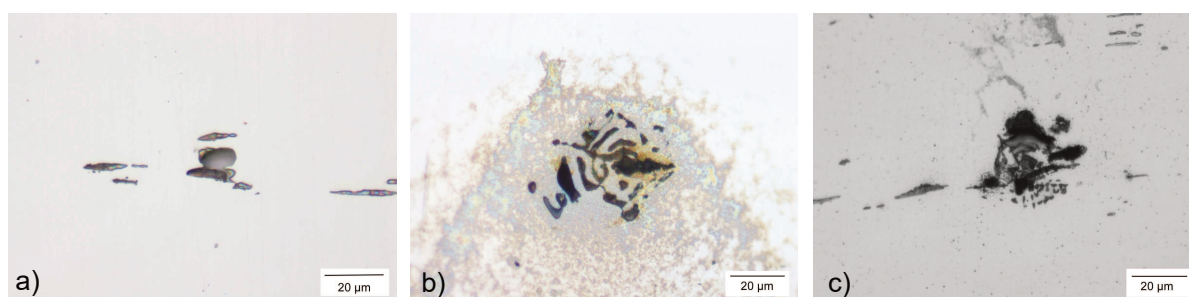
Na obrázku 20 jsou srovnány všechny polarizační křivky pro vzorek J5 v roztoku 0,1 M NaCl. Je pravděpodobné, že při vyšších teplotách jsou MnS vměstky méně stabilní a bodová koroze vzniká dříve, při nižších hodnotách kritického korozního potenciálu. Vyšší teplota napomáhá vzniku bodové koroze na hranici mezi MnS vměstkem a matricí. Při rostoucí teplotě byl také zaznamenán nárůst počtu metastabilních korozních důlků.



Obr. 20. Vzorek J5 – srovnání polarizačních křivek v roztoku 0,1 M NaCl.

6.1.1. Morfologie

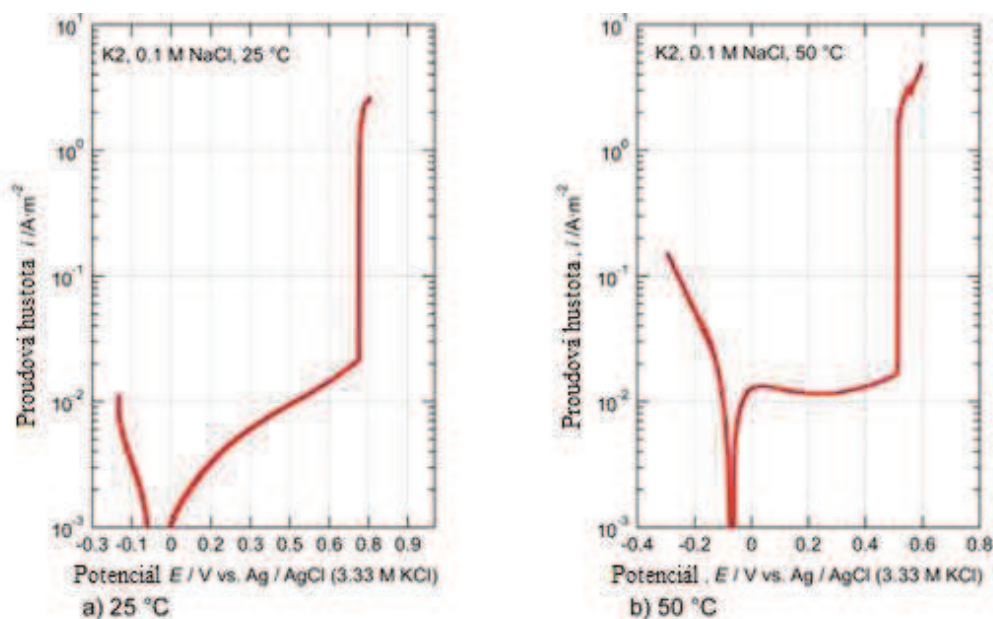
Po každém polarizačním měření byly vzorky zkoumány optickým mikroskopem pro srovnání morfologie bodové koroze, jak zobrazuje obrázek 21. Stabilní pitting byl vždy zpozorován na hranici MnS vměstek/matrice. Zajímavostí v tomto případě se stal stabilní důlek o velikosti 10 μm , který vznikl při polarizaci při 25 $^{\circ}\text{C}$. Při vyšších teplotách na obr. 21a) a 21b) se změnila morfologie důlkového poškození – byly detekovány malé polygonální důlky. Avšak rozdíl u morfologie korozních důlku mezi 50 $^{\circ}\text{C}$ a 80 $^{\circ}\text{C}$ nebyl tak patrný.



Obr. 21. Vzorek J5 – morfologie bodové koroze při a) 25 $^{\circ}\text{C}$, b) 50 $^{\circ}\text{C}$, c) 80 $^{\circ}\text{C}$.

6.2. Vzorek K2 – makro měření v roztoku 0,1 M NaCl

Makroskopické polarizační křivky vzorku K2 v roztoku 0,1 M NaCl při teplotách 25 $^{\circ}\text{C}$ a 50 $^{\circ}\text{C}$ jsou znázorněny na obrázku 22. I u tohoto vzorku došlo v roztoku chloridu sodného k náhlému nárůstu proudové hustoty, což značilo vznik bodové koroze. Prudký nárůst indikoval vznik stabilního korozního důlku.



Obr. 22. Vzorek K2 – makroskopické polarizační křivky při a) 25 $^{\circ}\text{C}$, b) 50 $^{\circ}\text{C}$.

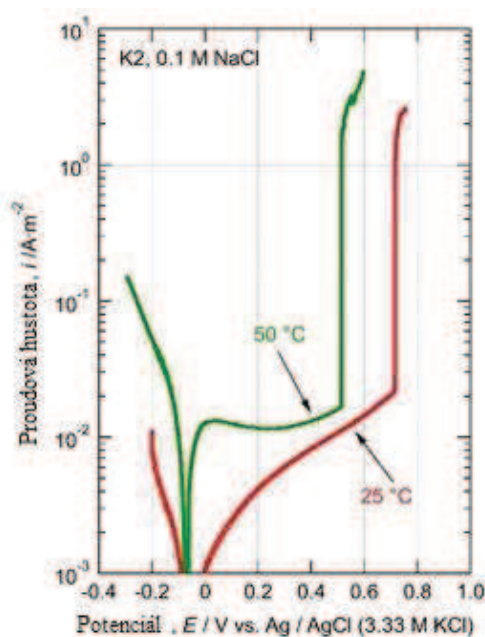
Během měření nedošlo k tvorbě metastabilních důlku, jak je patrné z obrázku 22 a tabulky 4, která shrnuje hodnoty potenciálů na začátku měření a v průběhu vzniku stabilního pittingu. Pravděpodobný důvod pro absenci metastabilních důlků může být malé množství a menší velikost MnS vměstků ve srovnání se vzorkem J5.

U polarizační křivky pro 50 °C je pozorovaná oblast pasivity, kdy se zastavil nárůst proudové hustoty a zpomalil se průběh korozního napadení. Tato oblast pasivity je charakteristická poklesem proudové hustoty od potenciálu přibližně 0,05 V.

Tab. 4. Vzorek K2 – hodnoty naměřených potenciálů pro různé teploty.

Místo měření	Potenciál [V]	
	25 °C	50 °C
Začátek	-0,20	-0,30
Metastabilní pitting	—	—
Stabilní pitting	0,75	0,5

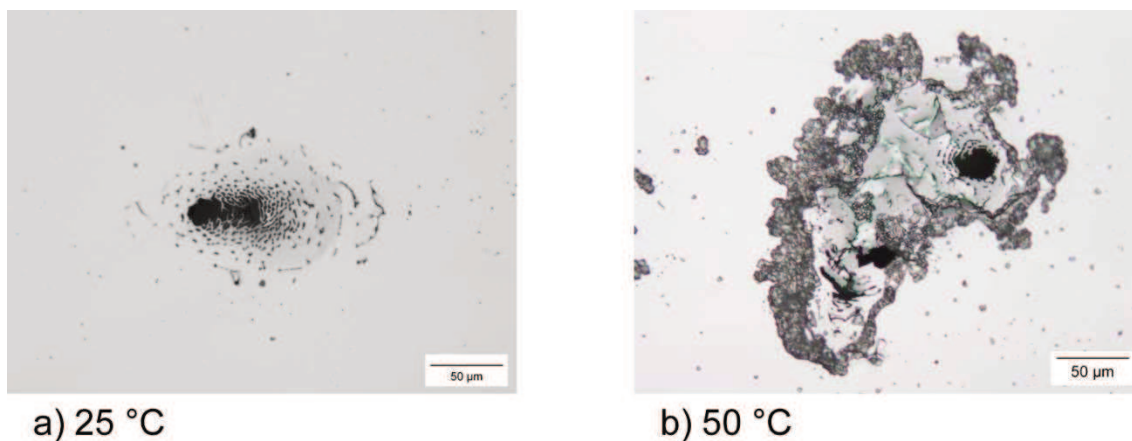
I v případě vzorku K2 se očekával dřívější vznik stabilních důlků při vyšší teplotě. Tento předpoklad se potvrdil, jak je zřejmé z obrázku 23, který znázorňuje srovnání polarizačních křivek. S vyšší teplotou se kritický korozní potenciál posunul do nižších hodnot. Vysoká teplota v tomto případě napomohla k dřívějšímu vzniku bodové koroze.



Obr. 23. Vzorek K2 – srovnání polarizačních křivek v roztoku 0,1 M NaCl.

6.2.1. Morfologie

Změnu morfologie korozního napadení ukazuje obrázek 24. Tyto obrázky byly zachyceny opět optickým mikroskopem po samotných měřeních. Jak je vidět, morfologie u obou případů není shodná. Také v tomto případě nemůže být potvrzena teorie, že důlková koroze vzniká na hranici mezi vměstkem a matricí, neboť vměstky u vzorku K2 nejsou tak snadno a dobře detekovatelné.

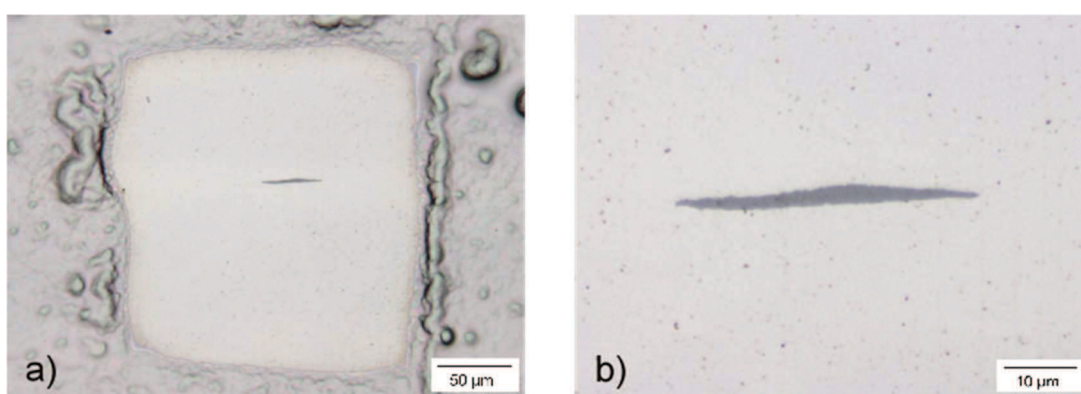


Obr. 24. Vzorek K2 – morfologie bodové koroze při a) 25 °C, b) 50 °C.

6.3. Mikro–elektrochemické měření

6.3.1. Vzorek J5 při 25 °C

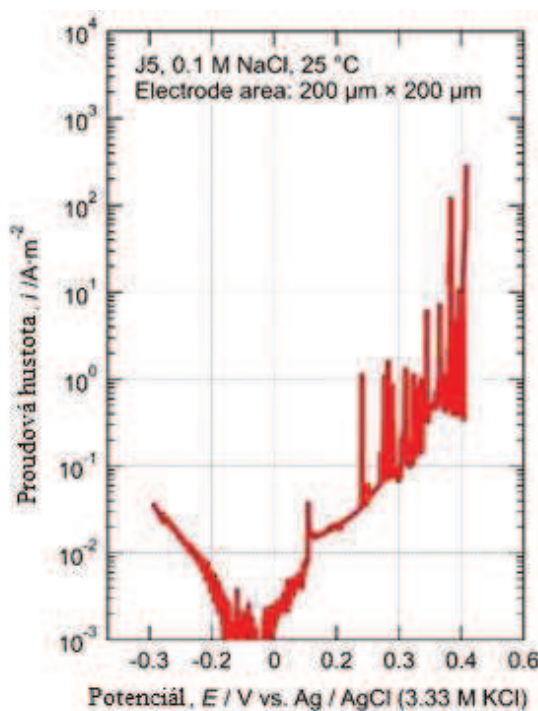
Pro mikroskopické polarizační měření byl použit vzorek J5 v roztoku 0,1 M NaCl při teplotě 25 °C. Velikost aktivní plochy vzorku byla okolo 200 μm x 200 μm, jak je zobrazeno na obrázku 25a), který byl zachycen optickým mikroskopem před samotným měřením.



Obr. 25. MnS vměstek pozorovaný optickým mikroskopem před polarizací.

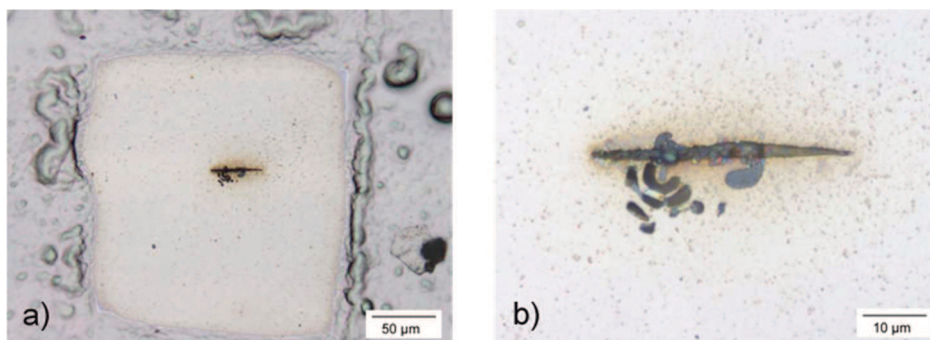
Na obrázku 26 je zobrazena mikroskopická polarizační křivka. Polarizace začala při potenciálu -0,3 V. Ihned po zapnutí měření začala katodická reakce, která se změnila na anodickou přibližně při potenciálu -0,03 V. Během pokračujícího měření se zaznamenal pomalý nárůst anodické proudové hustoty.

Při potenciálu 0,08 V byl poprvé detekován metastabilní pitting, po který je charakteristický rychlý nárůst a následný pokles proudové hustoty. Poté byly zpozorovány ještě další vznikající metastabilní důlky. Při potenciálu 0,42 V došlo k náhlému nárůstu proudové hustoty bez navazujícího poklesu. Toto chování odpovídalo vzniku stabilního pittingu. Po detekci stabilního důlku byl experiment zastaven.



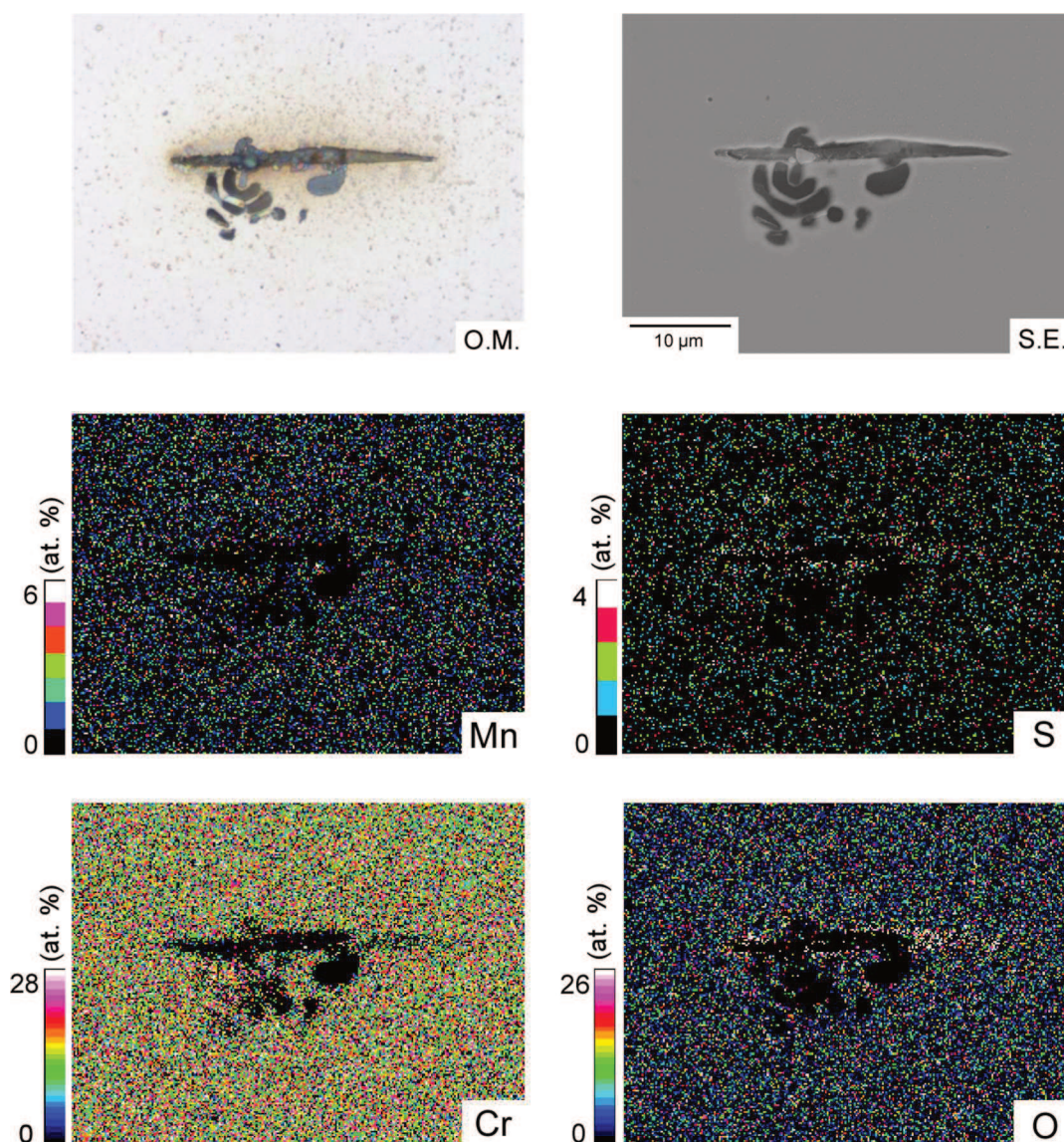
Obr. 26. Mikroskopická polarizační křivka v roztoku 0,1 M NaCl při 25 °C.

Po měření byl vzorek opláchnut deionizovanou vodou a vysušen pro pozorování pomocí optického mikroskopu. Na obrázku 27 je zobrazen vměstek typu MnS po anodické polarizaci. Při použití většího zvětšení u optického mikroskopu je stabilní pitting jasně viditelný na rozhraní MnS vměstek/matrice.



Obr. 27. MnS a stabilní pitting pozorovaný optickým mikroskopem po polarizaci.

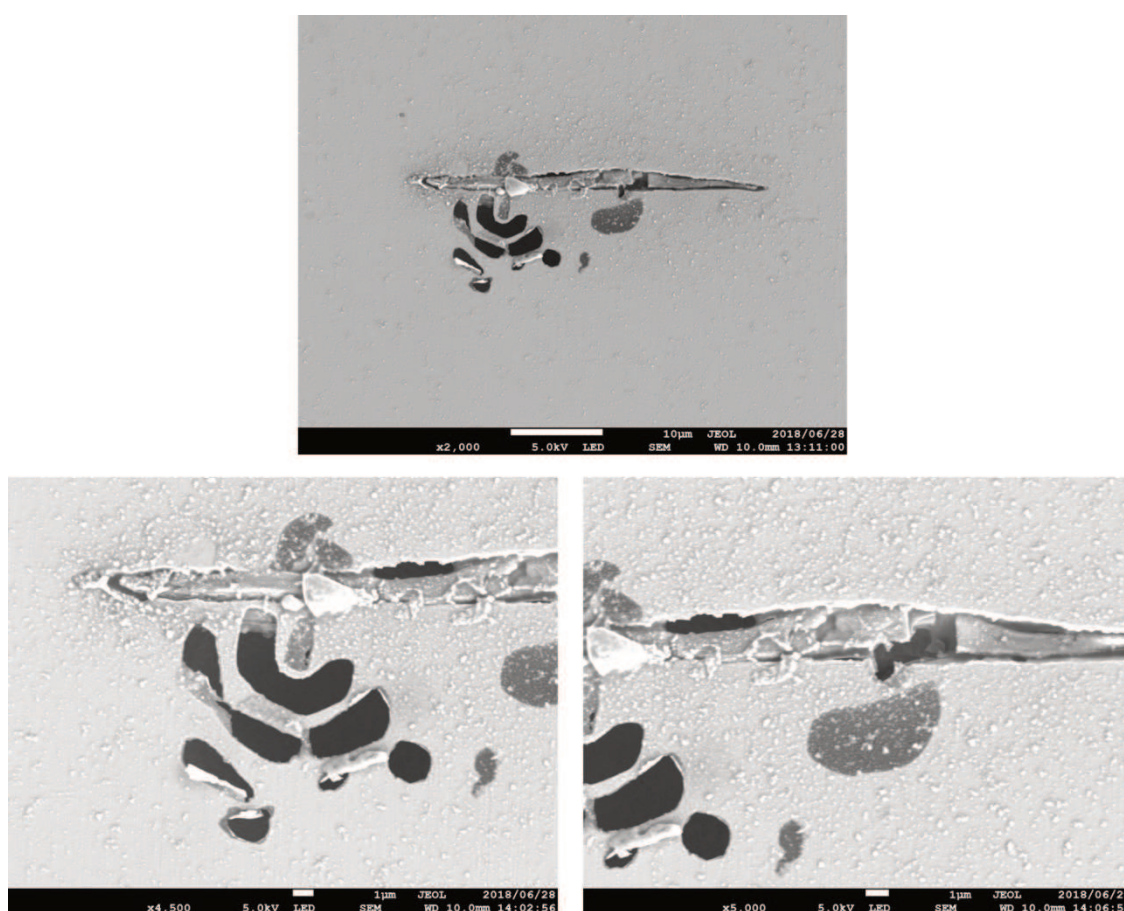
Následně byl vzorek připraven pro pozorování pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Využilo se také energiově disperzního spektrometru (EDS) pro prvkovou analýzu povrchu studovaného vzorku.



Obr. 28. SEM obrázek a EDS mapping.

Na obrázku 28 je zachycen obrázek MnS vměstku z optického mikroskopu, stejně tak jako obrázek pomocí SEM a EDS mapping po polarizačním měření při 25 °C. V tomto případě nebyly detekovány prvky jako je mangan, síry nebo chrom. Je to z důvodu toho, že během měření docházelo k postupnému rozpouštění sulfidických vměstků.

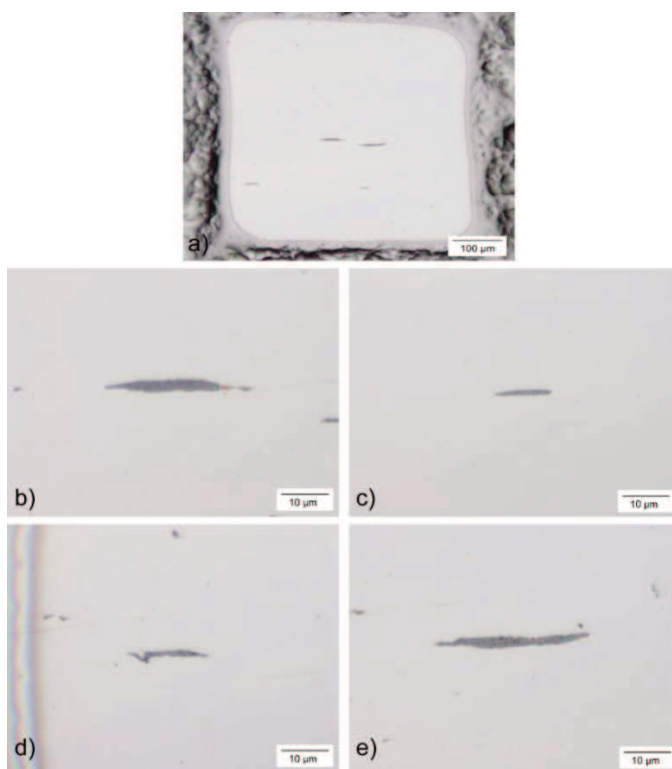
Detailní pohled na MnS vměstek a korozní důlky je na obrázku 29. Před polarizačním měřením se rozhraní MnS/matrice jeví jako hladké, bez přechodů (viz obr. 12 a 13.) Po polarizaci při teplotě 25 °C a pozorování pomocí SEM při akceleračním napětí 5 eV došlo k výrazným změnám. Po obvodu došlo k rozpouštění MnS vměstku, které se projeví jasně viditelnými žlábkami na hranici mezi inkluzí a ocelovou matricí.



Obr. 29. SEM obrázky MnS vměstku a korozních důlku po polarizačním měření.

6.3.2. Vzorek J5 při 50 °C

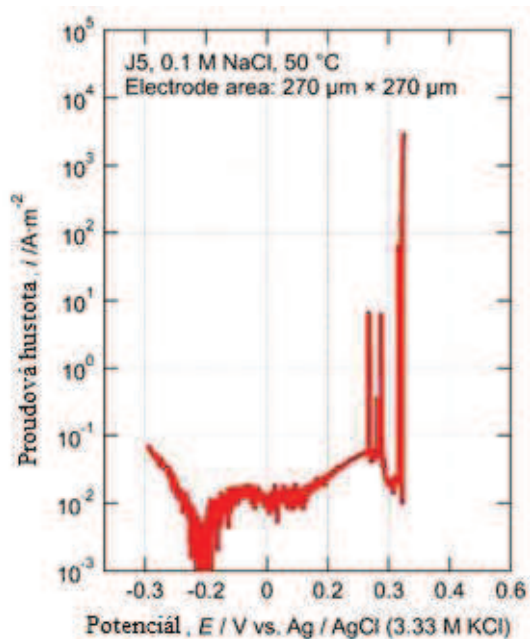
Pro polarizační měření vzorku J5 při 50 °C byl opět použit roztok 0,1 M NaCl. V tomto případě se během polarizační zkoušky aplikoval pozorovací In Situ systém popsáný v předchozí kapitole. Zakrytý vzorek byl zachycen na stojan optického mikroskopu. Během měření se aktivní plocha vzorku pozorovala objektivem optického mikroskopu se zvětšením 100 x. Čočka objektivu i povrch vzorku byl ponořen do roztoku.



Obr. 30. MnS inkluze uvnitř pozorované oblasti před polarizací.

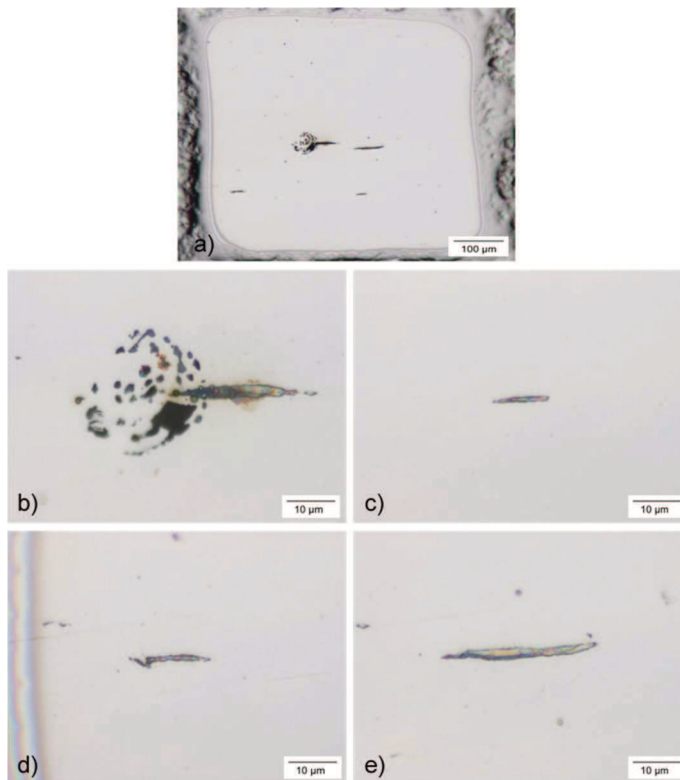
Pozorovaná oblast byla přibližně 270 µm x 270 µm, jak je patrné z obrázku 30, zachyceného optickým mikroskopem před měřením. Maskování povrchu vzorku se provedlo ručně za použití laserového mikroskopu. V této pozorované oblasti se nacházely čtyři MnS vměstky. Charakteristická velikost těchto vměstků se pohybovala od 10 µm do 30 µm.

Obrázek 31 zachycuje mikroskopickou polarizační křivku v roztoku 0,1 M NaCl při teplotě 50 °C. Polarizační měření začalo při potenciálu -0,3 V. Katodická reakce začala po zapnutí a změnila se na anodickou přibližně při potenciálu -0,15 V. Následující pomalý nárůst proudové hustoty by měl odpovídat anodickému rozpouštění samotných MnS vměstků a rozpouštění kovové matrice nacházející se na rozhraní MnS vměstků. První metastabilní pitting byl zpozorován při potenciálu 0,25 V. Stabilní pitting se objevil při náhlém nárůstu proudové hustoty odpovídající potenciálu 0,33 V. Následně byl experiment zastaven.



Obr. 31. Mikroskopická polarizační křivka v roztoku 0,1 M NaCl při 50 °C.

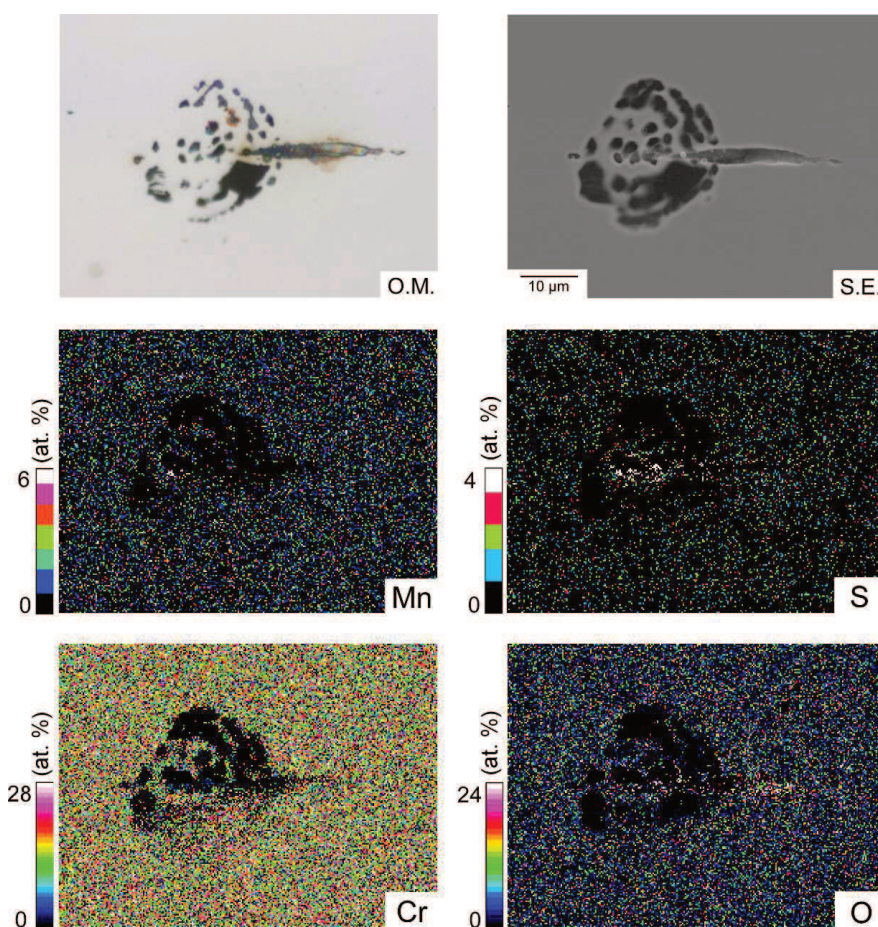
Po zastavení experimentu byl povrch opláchnut deionizovanou vodou a analyzován nejprve optickým mikroskopem, viz. obrázek 32. Ve srovnání s obrázkem 30 došlo k patrným změnám barvy u MnS inkluzí. K největší změně barvy došlo u inkluze na obrázku 32e).



Obr. 32. MnS inkluze uvnitř pozorované oblasti po polarizaci.

Obrázek 32b, zachycuje stabilní důlek. Dalo by se očekávat, že se stabilní pitting objeví u největšího MnS vměstku. Tento předpoklad však nebyl potvrzen – ke vzniku bodové koroze nedošlo u největšího MnS vměstku.

Pro prvkovou analýzu na povrchu vzorku po polarizaci při 50 °C byl využit skenovací elektronový mikroskop a EDS mapy, jak je patrné z obrázku 33. EDS mapy potvrzují teorii bodové koroze, kdy došlo k postupnému rozpouštění MnS vměstků, jelikož prvky jako Mn, S a Cr nebyly detekovány.

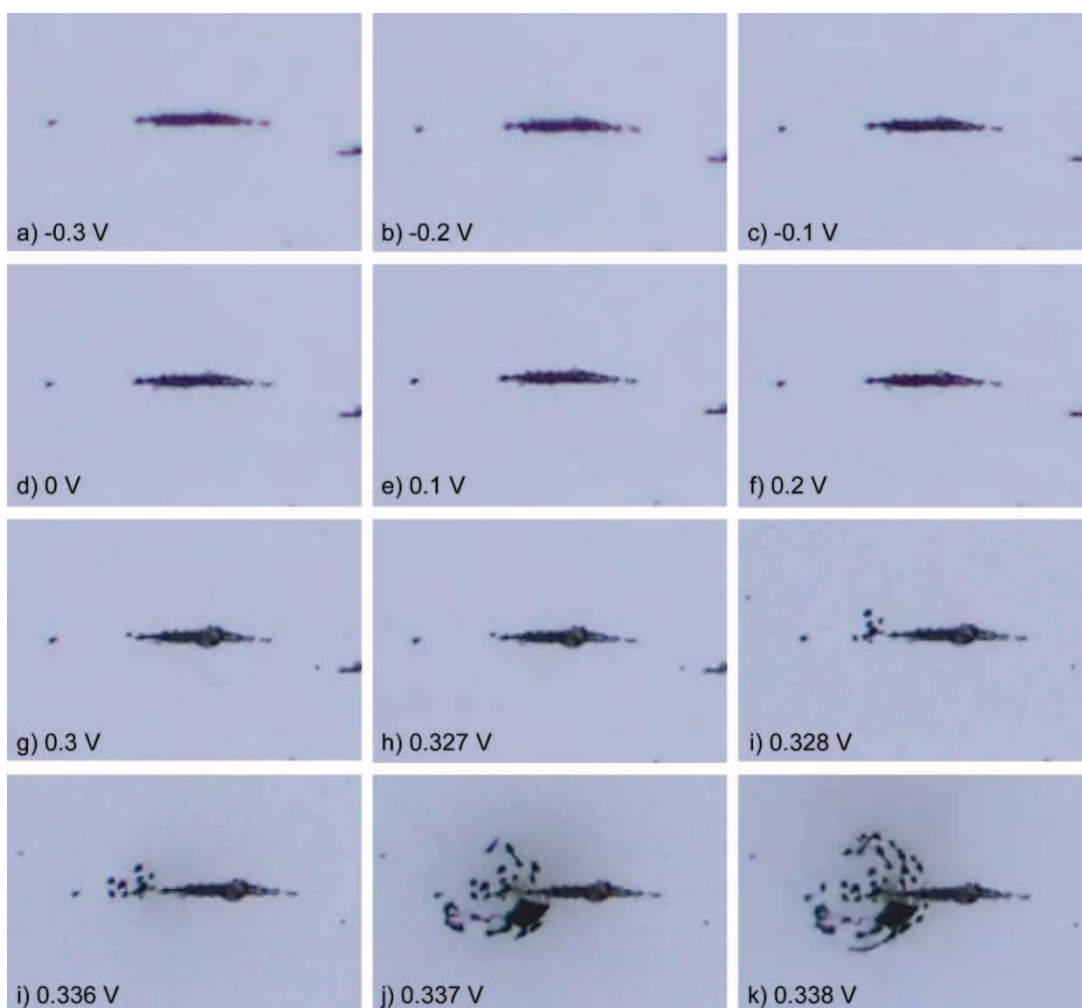


Obr. 33. SEM obrázek a EDS mapping.

Během polarizace byla celá studovaná oblast na povrchu vzorku snímána barevnou videokamerou. Obrázky 34 byly vybrány a vystříhány z videa a zachycují průběh vzniku důlkové koroze na jednom vybraném MnS vměstku. Na obrázku 34a) je zobrazen MnS vměstek na začátku polarizace při potenciálu 0,3 V.

V průběhu měření docházelo na hranici MnS vměstek/matrice ke vzniku malých bublin. Začátek formování těchto bublin byl stanoven na hodnotu $-0,2$ V. Až do potenciálu $0,1$ V nedocházelo k výrazným změnám. Jak je patrné z obrázku 34f), při potenciálu $0,2$ V se začalo objevovat větší množství bublin, byly snadněji viditelné a jejich velikost narůstala.

Během polarizačních měření dochází k postupnému rozpouštění vměstků, které by se mělo projevit změnou barvy při pozorování optickým mikroskopem. Pro pozorování celé studované oblasti byl použit objektiv s větším zvětšením, což mělo za následek, že z videa nebyl tak zřejmý rozdíl změny barvy u MnS vměstků.

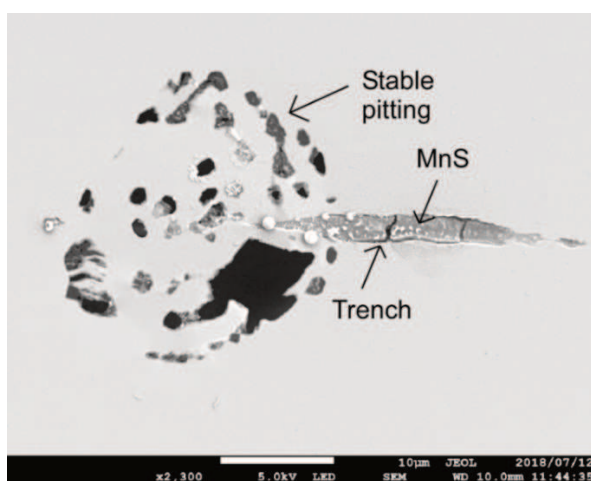


Obr. 34. MnS inkluze během polarizačního měření snímána videokamerou.

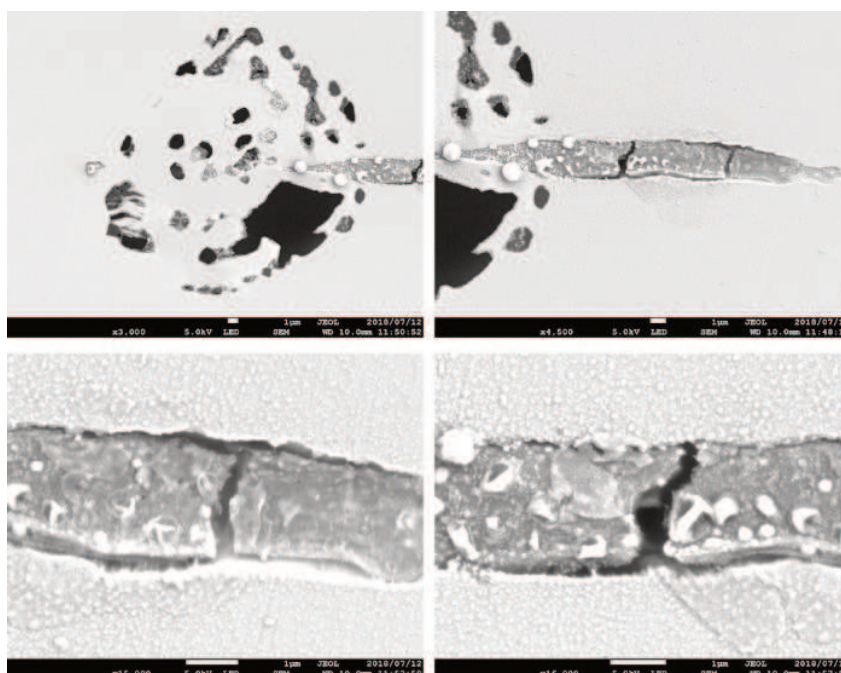
Náhlý nárůst proudové hustoty na polarizační křivce byl zaznamenán při potenciálu okolo $0,328$ V. V tomto momentě došlo k iniciaci malých důlků na levé straně MnS inkluze (obr. 34i). Brzy poté došlo ještě ke vzniku několika malých důlků. Po nich následoval vznik stabilního

korozního důlku, který zvětšoval svou velikost. Po detekci stabilního korozního napadení při potenciálu 0,038 V bylo polarizační měření zastaveno.

Během polarizace v roztoku NaCl byly inkluze MnS částečně rozpuštěny, jak je uvedeno na obrázku 35 zachyceném SEM s akceleračním napětím 5 kV. Je jasné viditelné, že došlo k selektivnímu rozpouštění po obvodu, které bylo generováno vytvořením štěrbin na hranici mezi vměstkem a ocelovou matricí. Inicie důlkové koroze začala na levé straně částice MnS. Tato místa jsou ještě více viditelná na obrázku 36, který ukazuje inkluzi MnS pomocí SEM při větší hodnotě zvětšení.



Obr. 35. MnS inkluze po polarizaci (SEM).



Obr. 36. MnS inkluze po polarizaci (SEM větší zvětšení).

ČÁST B: VLIV TITANU NA KOROZNÍ ODOLNOST

V následující druhé části je zkoumán vznik bodové koroze u materiálů s různým obsahem titanu jako legujícího prvku.

7. EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL

Pro následující experiment byla opět využita ocel typu AISI 304 s chemickým složením uvedeným v tabulce 5.

Tab. 5. Chemické složení vzorků oceli AISI 304.

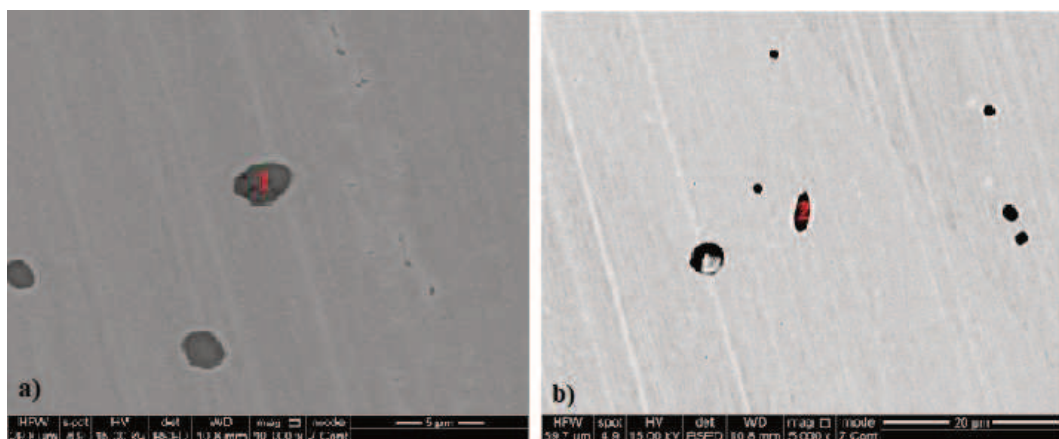
Vzorek	Obsah prvků (hm. %)								
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Ti
S1F	0,092	1,5	0,35	0,016	0,06	0,08	17,05	10,56	0,002
S2F	0,067	1,36	0,37	0,015	0,055	0,08	16,48	10,6	0,085
S3F	0,107	1,45	0,39	0,016	0,049	0,08	17,19	9,91	0,315

U všech třech vzorků bylo provedeno tepelné zpracování při teplotě 900 °C po dobu 1 hodiny s následným dochlazením v peci. Příprava vzorků probíhala nejprve broušením brusným papírem SiC s postupnou zrnitostí od 150 do 2000. Po broušení následovalo vyleštění diamantovými pastami s různou zrnitostí. Před pozorováním byly vzorky omyty vodou, opláchnuty ethanolem a řádně vysušeny.

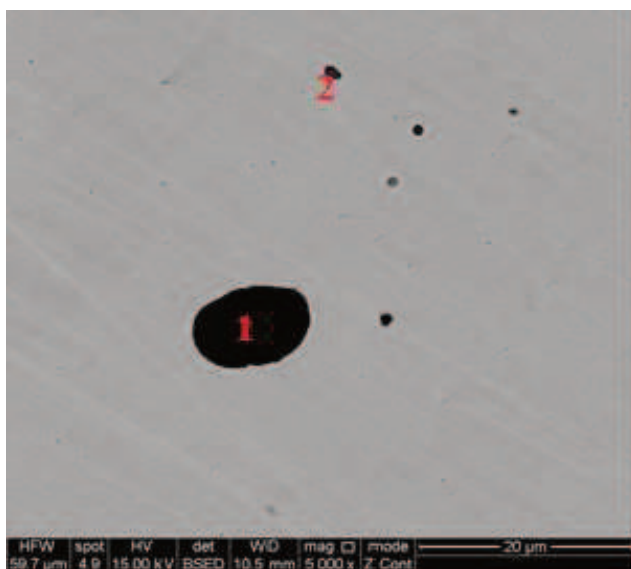
7.1. Typy a fázové složení vměstků

Před samotným polarizačním měřením bylo nutné určit, jaké typy vměstků a sekundárních fází se v daném materiálu nachází. Pro určení typu a chemického složení vměstků byl využit skenovací elektronový mikroskop (FEI QUANTA FEG 450). Pomocí bodové analýzy bylo zjištěno přesné chemické složení daných vměstků, které je zobrazeno v tabulce 6.

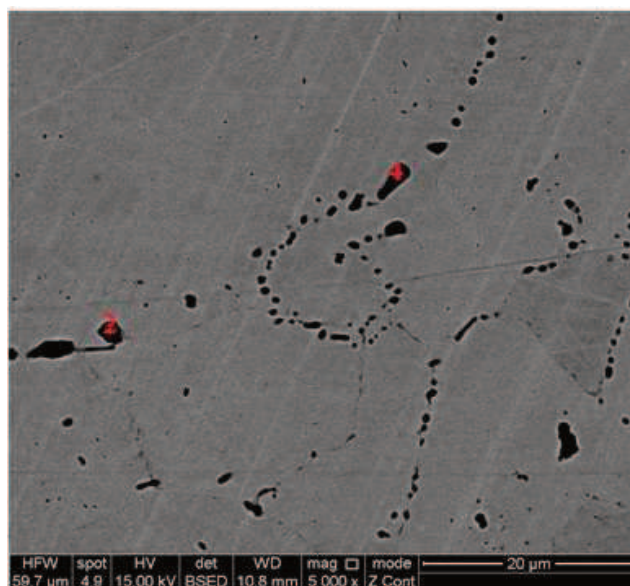
U vzorku S1F byly nalezeny převážně sulfidy manganu zobrazené na obrázku 37 pomocí zpětně odražených elektronů. Vzorek S2F obsahoval oxidy titanu a komplexní sulfidy (obr. 38). Obrázek 39 zobrazuje nitridy i komplexní sulfidy titanu, a také sulfidy manganu vyskytující se u vzorku S3F. Vměstky u materiálu S1F dosahovaly průměrné velikosti 3 μm., v materiálu S2F byly objeveny vměstky velikostně přesahující i 5 μm. Nejmenší vměstky byly detekovány u materiálu S3F a dosahovaly velikosti přibližně 1 μm.



Obr. 37. Vzorek S1F – vměstky
1 – komplexní sulfid, 2 – sulfid manganu



Obr. 38. Vzorek S2F – vměstky
1 – oxid Ti, 2 – sulfid Mn



Obr. 39. Vzorek S3F – vměstky
2 – sulfid manganu, 4 – sulfid Ti

Tab. 6. Chemické složení vměstků před polarizačním měřením.

Obsah prvků (hm. %)										
Vzorek	S	Cr	Mn	O	Al	Si	Fe	Ni	Ti	N
<u>S1F</u>										
1	11,2	–	25,3	5,8	0,5	0,6	48,8	7,9	–	–
2	35,6	8,2	56,2	–	–	–	–	–	–	–
<u>S2F</u>										
1	–	–	4,7	29,0	1,8	0,3	–	–	63,2	1,0
2	29,6	5,1	55,9	–	–	–	8,3	–	1,0	–
<u>S3F</u>										
1	–	3,4	0,2	8,5	4,6	–	9,6	–	59,5	14,2
2	35,8	3,3	59,8	–	–	–	–	–	1,1	–
4	24,7	2,6	–	–	–	–	4,3	–	67,4	1,1

8. POLARIZAČNÍ MĚŘENÍ

Pro studium náchylnosti oceli k výskytu důlkové koroze bylo využito polarizační metody, jejíž princip byl popsán výše. Pro měření byl použit laboratorní systém Voltalab PGZ 100 řízený počítačovým softwarem VoltaMaster 10. Samotné měření probíhalo ve dvou různých roztocích, konkrétně v 0,1 M Na_2SO_4 a 0,1 M NaCl . Experiment byl prováděn za pokojové teploty s rychlostí skenování 1mV/s. Měření bylo započato po prodlevě 15 minut potřebné pro ustálení potenciálu.

Pro měření byly využity 3 elektrody: vzorek připojený na pracovní elektrodu, grafitová tyč jako pomocná elektroda a referenční nasycená kalomelová elektroda (rtuť pokrytá vrstvou HgCl_2). Polarizační křivky jako výsledek měření zachycují závislost proudové hustoty aktivní plochy vzorku na rozdílu potenciálu mezi referenční elektrodou a vzorkem.

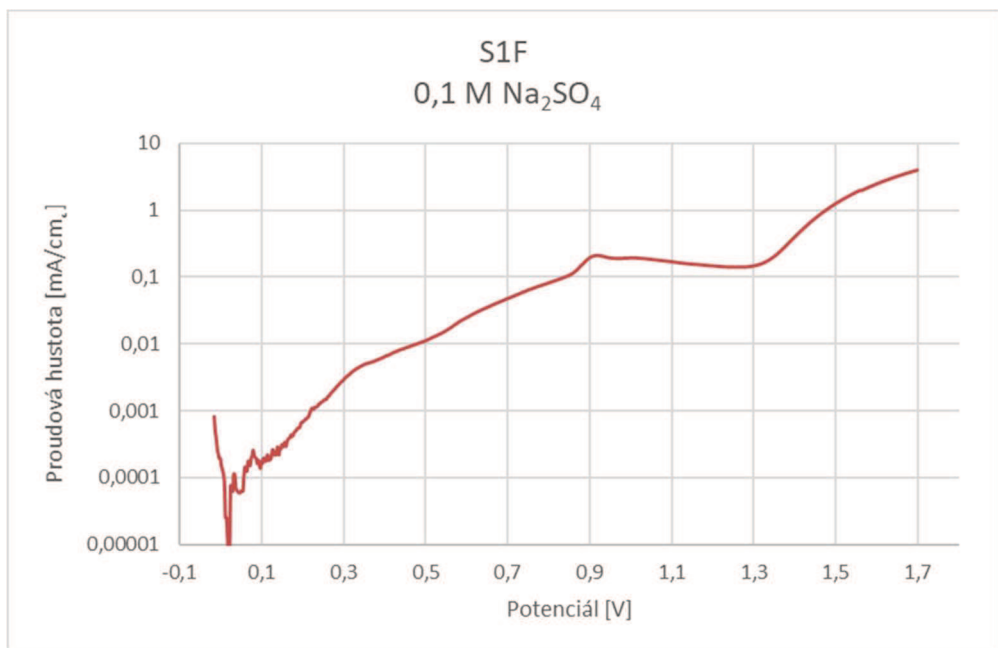
9. VÝSLEDKY A DISKUZE

V následující části jsou shrnuty výsledky polarizačních zkoušek pro výše zmíněné vzorky ve dvou různých korozních roztocích.

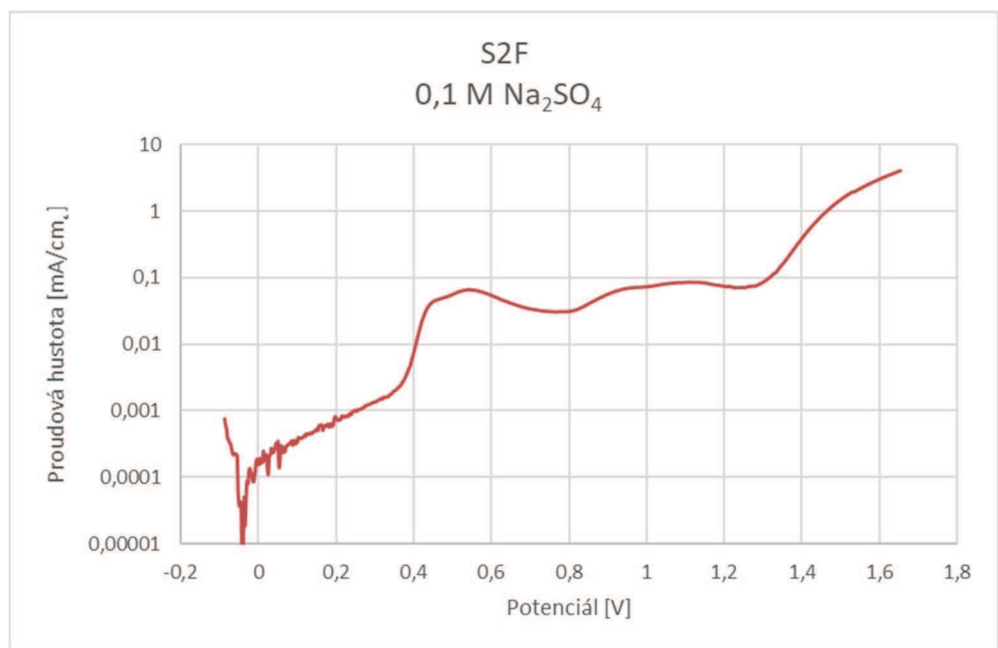
9.1. Měření v roztoku Na_2SO_4

Na obrázcích 40, 41 a 42 jsou postupně zobrazeny polarizační křivky materiálů S1F, S2F a S3F exponovaných v roztoku 0,1 M Na_2SO_4 . Obrázek 43 poté srovnává všechny tři polarizační křivky a je z něj zřejmé, že všechny materiály v daném roztoku vykazovaly obdobné chování. Během polarizačních měření postupně docházelo k pomalému nárůstu proudové hustoty s potenciálem. Takové chování bývá přiřazováno postupnému narušení pasivní vrstvy a pomalému rozpouštění vměstků nacházejících se v ocelích [8].

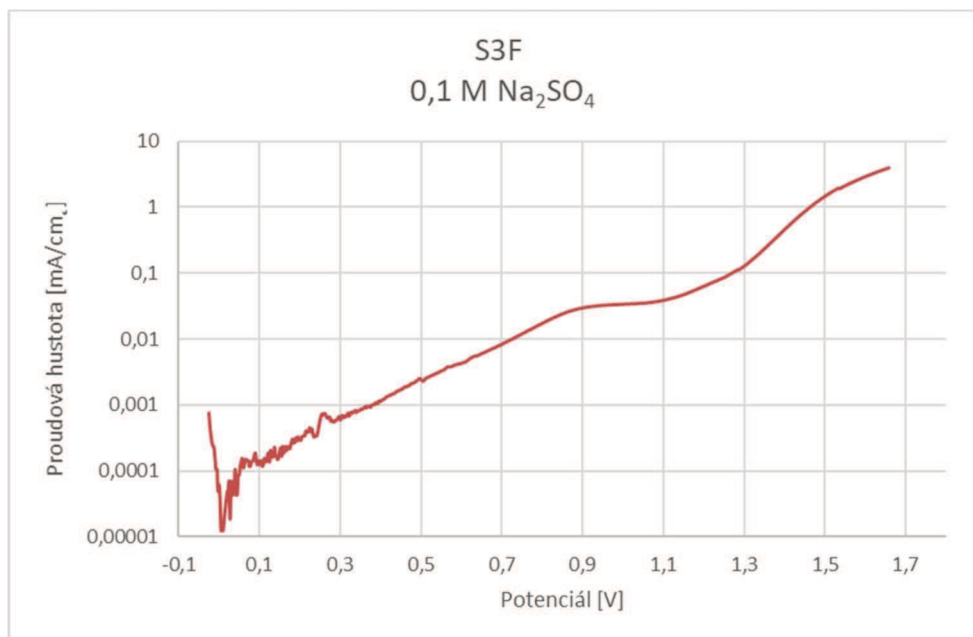
V takto koncentrovaném roztoku Na_2SO_4 nebyl na křivce zaznamenán kritický potenciál důlkové koroze, neboť nedošlo k náhlému nárůstu proudové hustoty. Během polarizace tedy nedošlo k náhlému vzniku stabilního důlku na hranici mezi vměstkem a matricí. Pro potvrzení tohoto předpokladu se vzorky po experimentu vysušily a připravily pro pozorování v SEM (FEI QUANTA FEG 450).



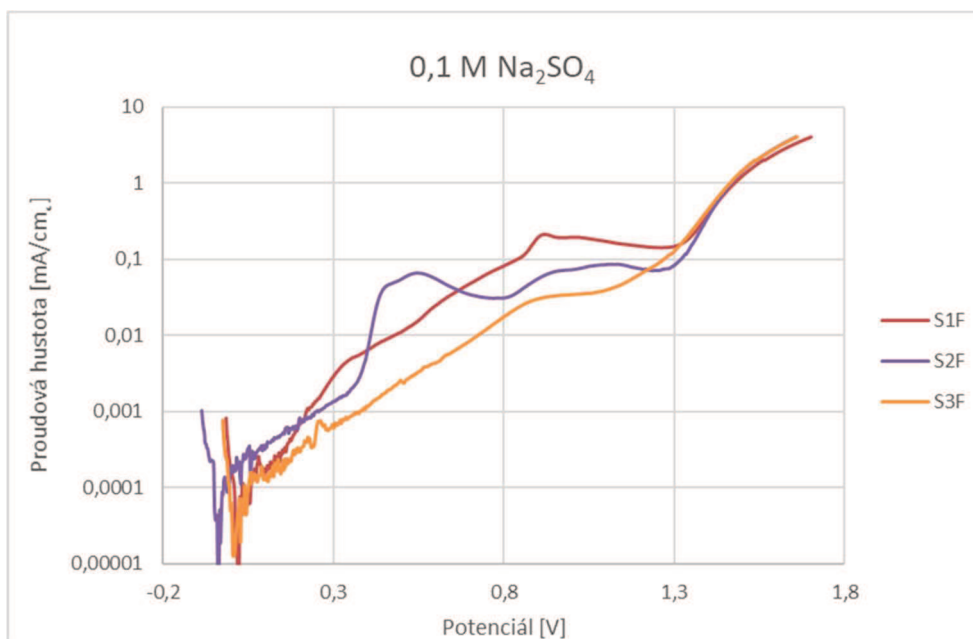
Obr. 40. Polarizační křivka vzorku S1F exponovaného v roztoku Na₂SO₄.



Obr. 41. Polarizační křivka vzorku S2F exponovaného v roztoku Na₂SO₄.



Obr. 42. Polarizační křivka vzorku S3F exponovaného v roztoku Na₂SO₄.

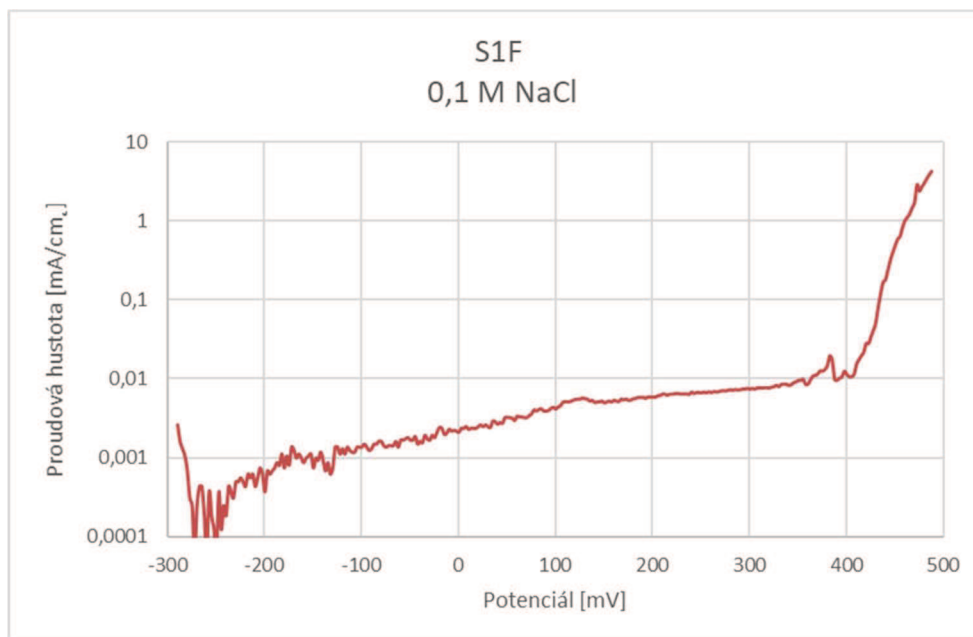


Obr. 43. Srovnání polarizačních křivek u vzorků exponovaných v roztoku Na₂SO₄.

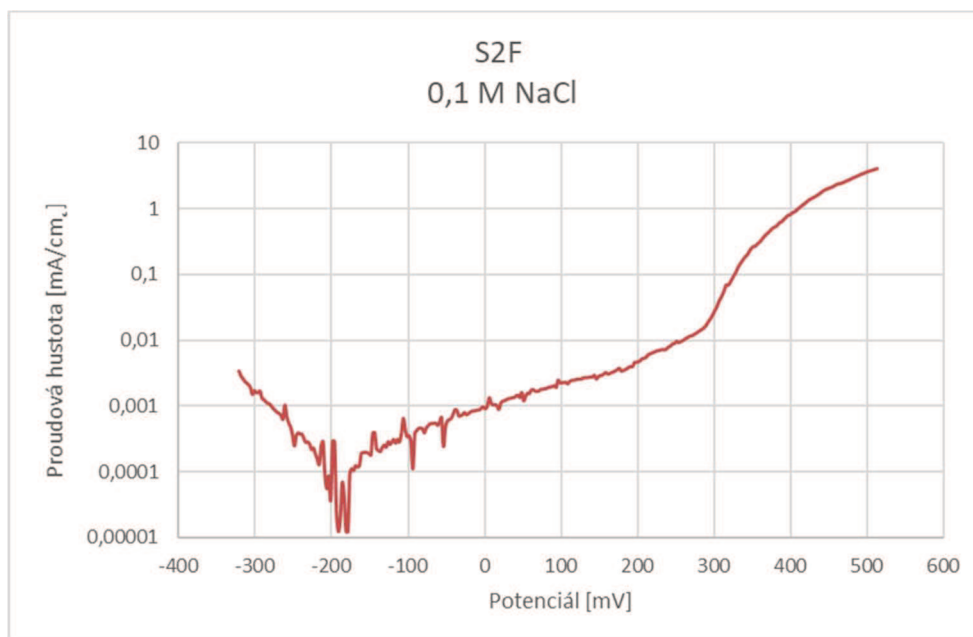
9.2. Měření v roztoku NaCl

Následující část je věnována polarizačním měřením vzorků exponovaných v roztoku 0,1 M NaCl. Měření probíhalo za stejných podmínek jako u měření v roztoku Na₂SO₄ (shodné elektrody, zapojení, korozní cely, aktivní plocha vzorku, teplota prostředí). Na obrázcích 48, 49 a 50 jsou postupně zobrazeny polarizační křivky materiálů S1F, S2F a S3F. Všechny tři

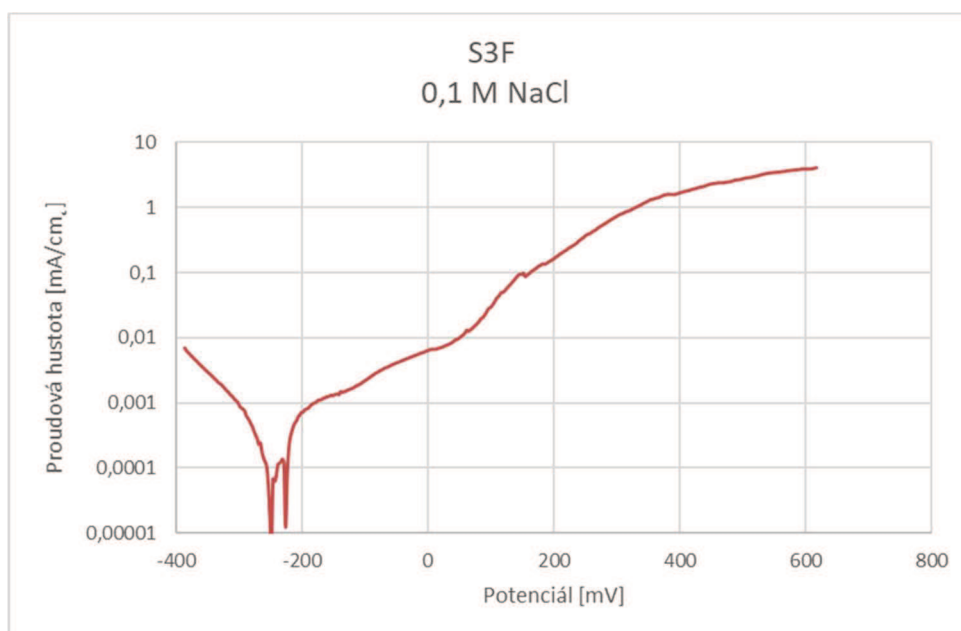
polarizační křivky jsou srovnány na obrázku 51. Materiál S1F vykazoval nejprudší změnu v proudové hustotě, která znamenala vznik korozního napadení.



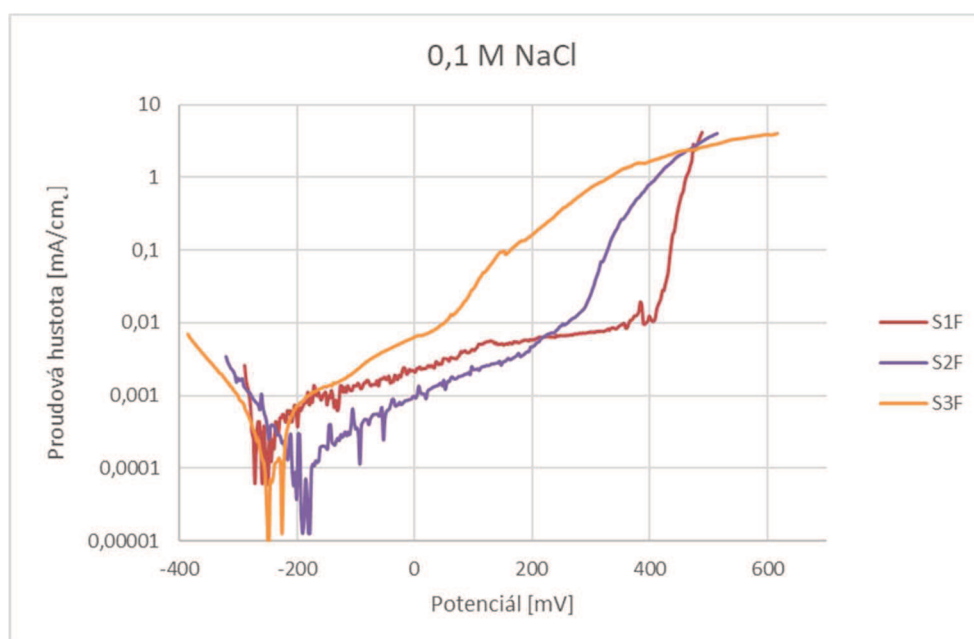
Obr. 44. Polarizační křivka vzorku S1F exponovaného v roztoku NaCl.



Obr. 45. Polarizační křivka vzorku S2F exponovaného v roztoku NaCl.



Obr. 46. Polarizační křivka vzorku S3F exponovaného v roztoku NaCl.

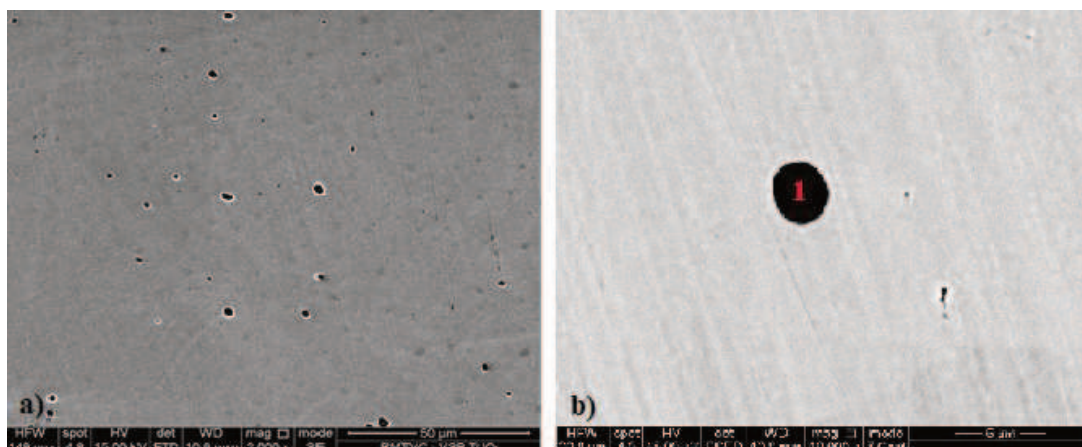


Obr. 47. Srovnání polarizačních křivek u vzorků exponovaných v roztoku NaCl.

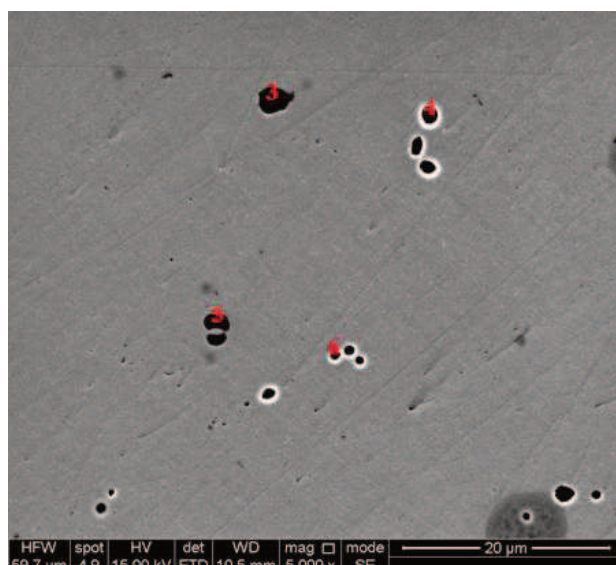
9.3. Vyhodnocení pomocí SEM

Ve skenovacím elektronovém mikroskopu se povrch vzorku po elektrochemických zkouškách pozoroval jak pomocí sekundárních elektronů pro vyhodnocení topografie vzorku (dále jako SE – secondary electrons), tak pomocí zpětně odražených elektronů (dále jako BSE – backscattered electrons). Na obrázku 44a) je vidět povrch vzorku S1F zachycený v sekundárních elektronech po polarizačním měření. Černé oblasti představují korozní důlky,

kolem nich se vyskytují bíle zabarvené oblasti potvrzující korozní napadení. Obrázek 44b) zachycuje korozní důlek ve zpětně odražených elektronech. Bod 1 odkazuje na bodovou analýzu uvedenou v tabulce 7, která se provedla pro vyhodnocení místa vzniku korozního napadení. Bylo zjištěno, že v roztoku Na_2SO_4 se vznik korozních důlků přednostně soustřeďoval do vměstků.

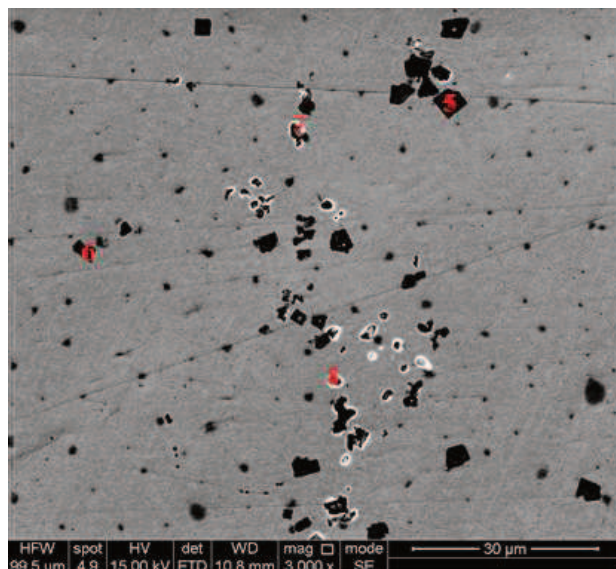


Obr. 48. Vzorek S1F – korozní napadení.
a) povrch vzorku (SE), b) bodová analýza korozního důlku (BSED)

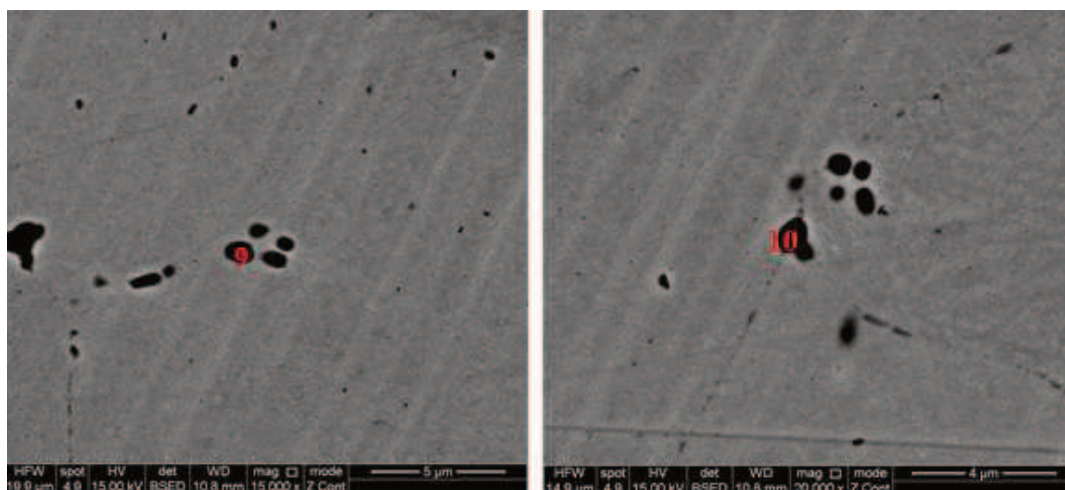


Obr. 49. Vzorek S2F – korozní napadení (SE).

Povrch vzorku S2F po polarizačních měřeních je zobrazen na obrázku 45. Po bodové analýze bylo patrné, že vměstky obsahující titan (číslo 3 a 5) zůstaly korozně nenapadeny. Naopak sulfidické vměstky manganu neobsahující titan (číslo 4 a 5) se postupně rozpouštěly za vzniku korozních důlků. Z termodynamického hlediska jsou tedy vměstky obsahující titan odolnější než vměstky bez titanu, které se rozpouští. Podobné chování bylo zpozorováno i u vměstků ve vzorku S3F, ve kterém se nacházely korozně neporušené komplexní sulfidy a nitridy titanu (vměstky číslo 5, 6, 9 a 10 na obr. 46 a 47).



Obr. 50. Vzorek S3F – korozní napadení (SE).



Obr. 51. Vzorek S3F – sulfidy titanu bez korozního napadení (BSED).

Tab. 7. Chemické složení vměstků a korozních důlků po polarizačním měření.

Obsah prvků (hm. %)											
Vzorek	S	Cr	Mn	O	Al	Si	Fe	Ni	Ti	N	Cu
<u>S1F</u>											
3	9,2	22,5	4,6	6,8	–	2,6	35,7	4,6	–	–	13,6
<u>S2F</u>											
3	–	–	6,7	29,0	1,0	–	–	–	62,6	0,8	–
4	1,4	–	12,7	0,9	–	–	74,5	7,9	2,2	–	–
5	–	5,9	5,7	26,0	0,7	–	5,8	–	55,4	0,6	–
6	3,6	20,9	3,7	4,9	0,1	0,5	58,7	7,5	–	–	–
<u>S3F</u>											
5	–	–	–	7,5	0,4	–	–	–	76,6	15,5	–
6	–	2,8	–	–	–	–	6,4	–	72,7	18,2	–
7	–	16,7	1,3	2,8	–	0,7	67,9	10,6	–	–	–
8	–	16,4	1,6	–	–	0,7	69,1	11,0	1,0	–	–
9	18,5	6,1	0,5	–	–	0,34	15,2	3,6	55,4	0,3	–
10	14,0	10,7	–	–	–	0,4	32,3	4,3	38,3	0,0	–

10. ZÁVĚR

Pro vyhodnocení vlivu teploty a legujících prvků na vznik bodové koroze u vysocelegovaných materiálu byla použita austenitická korozivzdorná ocel AISI 304. Využilo se jak makroskopického, tak mikroskopického měření za použití In Situ systému pro reálné sledování vzniku korozního napadení na vměstcích nacházejících se v dodaných vzorcích.

Mikroskopické polarizační křivky byly zkoumány při teplotách 25 °C a 50 °C. Vlivem rozdílných podmínek při mikroskopických měřeních za zvýšených teplot (velikost aktivní plochy, počet MnS vměstků) nemohl být vliv teploty posouzen. Na druhou stranu makroskopická polarizační měření byla provedena za stejných podmínek (shodný roztok, velikost aktivní plochy) a proběhly při teplotách 25 °C, 50 °C a 80 °C. Po těchto měřeních byl jasně zpozorován následující vliv teploty:

- s vyšší teplotou byly MnS vměstky méně stabilní,
- při vyšších teplotách docházelo k četnější detekci tzv. metastabilního pittingu,
- vyšší teplota posunovala kritické korozní potenciály pro vznik bodové koroze do nižších hodnot.

Bylo potvrzeno, že v roztocích NaCl byla bodová koroze detekována vždy na rozhraní mezi MnS vměstkem a matricí. Během polarizace docházelo k postupnému rozpouštění vměstků, které mělo za následek vznik štěrbin a dalšího postupného korozního napadení na hranici vměstku a matrice.

V roztoku Na_2SO_4 docházelo k postupnému narušení pasivní vrstvy na povrchu oceli a pomalému rozpouštění vměstků, což se projevilo postupným nárůstem proudové hustoty na polarizační křivce. Vlivem absence chloridových iontů nedošlo ke vzniku náhlého bodového korozního napadení na hranici mezi ocelovou matricí a vměstky, naopak po expozici v tomto roztoku bylo patrné, že docházelo k soustředování korozních důlku do vměstků.

Vliv titanu na vznik důlkové koroze byl zřejmý po experimentech v roztoku Na_2SO_4 . Vměstky, které obsahovaly i malé množství titanu, odolaly vzniku bodové koroze a během měření nedocházelo k jejich rozpouštění. Dá se říci, že vměstky obohacené titanem jsou termodynamicky stabilnější, a že ke koroznímu napadení přednostně dochází na vměstcích, které titan neobsahují. Experimentálním měřením se prokázal příznivý vliv titanu v korozivzdorných austenitických ocelích.

ZDROJE

- [1] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, 1999. Česká matice technická, č. spisu 471, roč. 104 (1999). ISBN 80-200-0671-0.
- [2] MUTO, Imuzi, Y. IZUMIYAMA a H. NOBUYOSHI. Microelectrochemical Measurements of Dissolution of MnS Inclusions and Morphological Observation of Metastable and Stable Pitting of Stainless steel. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2007, 154(8) [cit. 2019-02-05].
- [3] ČÍHAL, Vladimír. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*. 2. zcela přeprac. a dopl. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1978.
- [4] MAZANCOVÁ, Eva. Materiály pro náročné technické aplikace – materiály na bázi železa [online]. Ostrava-Poruba, 2013 [cit. 2019-01-30]. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Opory_FMFI/636/636-Materialy_pro_narocne_techicke_aplikace.pdf. Studijní opora. VŠB – TU Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.
- [5] VANDER VOORT, George. Measurement of Grain Size in Twinned FCC Alloys. *Microscopy and Microanalysis*. 2012, 18(S2), 444–445. DOI: 10.1017/S1431927612004072.
- [6] PÍŠEK, František, Ladislav JENÍČEK, Přemysl RYŠ, Mojmír CENEK, Karel MAZANEC a Antonín HRBEK. *Nauka o materiálu*. I, Nauka o kovech. 2. rozš. a zcela přeprac. vyd. Praha: Academia, 1975.
- [7] LASEK, Stanislav. *Základy degradačních procesů* [online]. Ostrava-Poruba, [cit. 2019-01-30]. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/03_Materialov%C3%A9_inzenyrstvi/01_Zaklady_degradacnich_procesu/Lasek_Zaklady_degradacnich_procesu.pdf. Studijní opora. VŠB – TU Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.
- [8] CHIBA, Aya, I. MUTO, Y. SUGAWARA a H. NOBUYOSHI. Pit initiation Mechanism at MnS Inclusions in Stainless Steel: Synergistic Effect of Elemental Sulfur and Chloride Ions. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2013, 160(10) [cit. 2019-02-05].
- [9] CHIBA, Aya, I. MUTO, Y. SUGAWARA a H. NOBUYOSHI. A Microelectrochemical system for In Situ High-Resolution Optical Microscopy:

- Morphological Characteristics of Pitting at MnS Inclusion in Stainless Steel. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2015, 159(8) [cit. 2019-02-05].
- [10] PACAL, B., NĚMCOVÁ, A. Korozní zkoušení kovových materiálů, [online]. Brno, 2010 [cit. 2019-02-05]. Dostupné z: http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/opora_koroze4/Index.html. VUT FSI ÚMVI.
- [11] SUGAWARA, Y., T. NARUSE, T. EBATA, I. MUTO a N. HARA. Corrosion Resistance of a Free-Cutting Soft-Magnetic Stainless Steel in Pure water. *Material Transactions* [online]. 2015 [cit. 2019-02-05].
- [12] Non-metallic Inclusions in Steel [electronic resource]. Second edition., London: The Institute of Materials. Minerals and Mining, 1997, 474 p.
- [13] BARTONÍČEK, Robert. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. Praha: Academia, 1966.
- [14] Revie, R. W., Uhlig, H. H.: Inhibitors and Passivators, in Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2008. ISBN: 9780471732792
- [15] HLINKA, Josef. *Zkoušení a hodnocení korozní odolnosti vybraných kovových biomateriálů a jejich povrchové úpravy* [online]. Ostrava, 2018 [cit. 2019-02-05]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/127375>. Disertační práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [16] DRÁPALA, Jaromír, Vlastimil VODÁREK, Petra VÁŇOVÁ, Michal MADAJ. *Počítačová simulace a modelování v materiálovém inženýrství: studijní opora*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2015.
- [17] TOUŠEK, Jaromír. *Bodová koroze kovů*. Praha: Academia, 1983. Studie ČSAV, č. 16.
- [18] BLAHETOVÁ, Marie. *Korozní charakteristiky vysokolegovaných korozivzdorných materiálů* [online]. Ostrava, 2010 [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/84344>. Disertační práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.

- [19] Sedriks,A.J. Corrosion of Stainless Steels. Second edition, A Wiley-Interscience Publication, 1996.
- [20] Bohni,H.: Localised Corrosion of Passive Metals. In: Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, 2011.
- [21] ČSN EN ISO 9227 (038132). *Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [22] ČSN ISO 6988 (038130). *Kovové a jiné anorganické povlaky. Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti*. Praha: TechNorm, středisko technické normalizace, 1994.
- [23] PACAL, B. VUT FSI ÚMVI. Korozní zkoušení kovových materiálů [online]. Brno, 2010 [cit. 2019-05-6]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/oporakoroze4/index.html>
- [24] MOHYLA, M., koroze a povrchové úpravy kovů ve strojírenství, 1. vydání, Ostrava: VŠB, 1981, 214 s.
- [25] *Koroze a ochrana materiálu*. Praha: Asociace korozních inženýrů, 2009. ISSN 0452-599X.
- [26] MOHYLA, Miroslav. *Koroze a povrchové úpravy kovů ve strojírenství*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1981. Skripta. Vysoká škola báňská v Ostravě.
- [27] SHTEFAN, V. KANUNNIKOVA, N. PILIPENKO, A. PANCHEVA, H. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions. *Materialstoday: proceedings*. [online]. 2019, Volume 6 (Part 2) [cit. 2019-04-06].
- [28] ZHANG, B., X. L. Ma. A review – Pitting corrosion initiation investigated by TEM. *Journal of Materials Science and Technology* [online]. July 2019, Volume 35 (Issue 7) [cit. 2019-05-06].
- [29] *Corrosion technology*. London: Hill Technical Group, 1965. ISSN 0589-8404.
- [30] POURBAIX, Marcel. *Lectures on electrochemical corrosion*. New York: Plenum Press, 1973. ISBN 0-306-30449-X.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Mikrostruktura austenitické korozivzdorné oceli [5].	3
Obr. 2. Polarizační křivka – závislost proudové hustoty na elektrodovém potenciálu [7].	11
Obr. 3. Pourbaixovy diagramy pro čisté železo [14].	12
Obr. 4. Celková koroze [10]. 1 – původní povrch, 2 – povrch po napadení	13
Obr. 5. Bodová koroze [10].	13
Obr. 6. Vměstek jako příčina korozního napadení [13].	14
Obr. 7. Schématické znázornění bodové koroze (převzato a upraveno z [1]).	15
Obr. 8. Důlková koroze [10].	15
Obr. 9. Mezikrystalová koroze [10].	16
Obr. 10. Vzorek K2 – inkluze.	20
Obr. 11. Vzorek J5 – vměstky typu MnS.	20
Obr. 12. Vměstek typu MnS zachycený optickým mikroskopem.	21
Obr. 13. Vměstek typu MnS zachycený pomocí SEM.	21
Obr. 14. EDS mapping MnS vměstku.	22
Obr. 15. Mikrostruktura vzorků, a) K2, b) J5.	22
Obr. 16. Maskování vzorku pro polarizaci – makroměřítka.	23
Obr. 17. Maskování vzorku pro polarizaci – mikroměřítka [9].	24
Obr. 18. Schématické znázornění nastavení pro in situ pozorování během mikroelektrochemických měření [9].	25
Obr. 19. Vzorek J5 – makroskopické polarizační křivky při a) 25 °C, b) 50 °C, c) 80 °C.	26
Obr. 20. Vzorek J5 – srovnání polarizačních křivek v roztoku 0,1 M NaCl.	27
Obr. 21. Vzorek J5 – morfologie bodové koroze při a) 25 °C, b) 50 °C, c) 80 °C.	28
Obr. 22. Vzorek K2 – makroskopické polarizační křivky při a) 25 °C, b) 50 °C.	28
Obr. 23. Vzorek K2 – srovnání polarizačních křivek v roztoku 0,1 M NaCl.	29
Obr. 24. Vzorek K2 – morfologie bodové koroze při a) 25 °C, b) 50 °C.	30
Obr. 25. MnS vměstek pozorovaný optickým mikroskopem před polarizací.	30
Obr. 26. Mikroskopická polarizační křivka v roztoku 0,1 M NaCl při 25 °C.	31
Obr. 27. MnS a stabilní pitting pozorovaný optickým mikroskopem po polarizaci.	32
Obr. 28. SEM obrázek a EDS mapping.	32
Obr. 29. SEM obrázky MnS vměstku a korozních důlku po polarizačním měření.	33
Obr. 30. MnS inkluze uvnitř pozorované oblasti před polarizací.	34
Obr. 31. Mikroskopická polarizační křivka v roztoku 0,1 M NaCl při 50 °C.	35

Obr. 32. MnS inkluze uvnitř pozorované oblasti po polarizaci.....	35
Obr. 33. SEM obrázek a EDS mapping.....	36
Obr. 34. MnS inkluze během polarizačního měření snímána videokamerou.....	37
Obr. 35. MnS inkluze po polarizaci (SEM).....	38
Obr. 36. MnS inkluze po polarizaci (SEM větší zvětšení).	38
Obr. 37. Vzorek S1F – vměstky	40
Obr. 38. Vzorek S2F – vměstky	40
Obr. 39. Vzorek S3F – vměstky	41
Obr. 40. Polarizační křivka vzorku S1F exponovaného v roztoku Na ₂ SO ₄	43
Obr. 41. Polarizační křivka vzorku S2F exponovaného v roztoku Na ₂ SO ₄	43
Obr. 42. Polarizační křivka vzorku S3F exponovaného v roztoku Na ₂ SO ₄	44
Obr. 43. Srovnání polarizačních křivek u vzorků exponovaných v roztoku Na ₂ SO ₄	44
Obr. 44. Polarizační křivka vzorku S1F exponovaného v roztoku NaCl.	45
Obr. 45. Polarizační křivka vzorku S2F exponovaného v roztoku NaCl.	45
Obr. 46. Polarizační křivka vzorku S3F exponovaného v roztoku NaCl.	46
Obr. 47. Srovnání polarizačních křivek u vzorků exponovaných v roztoku NaCl	46
Obr. 48. Vzorek S1F – korozní napadení.	47
Obr. 49. Vzorek S2F – korozní napadení (SE).....	47
Obr. 50. Vzorek S3F – korozní napadení (SE).....	48
Obr. 51. Vzorek S3F – sulfidy titanu bez korozního napadení (BSED).....	48

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Složení vybraných druhů austenitických korozivzdorných ocelí.	3
Tab. 2. Chemické složení zkoumaných vzorků z korozivzdorné oceli typu 304.	19
Tab. 3. Vzorek J5 – hodnoty naměřených potenciálů pro různé teploty.	27
Tab. 4. Vzorek K2 – hodnoty naměřených potenciálů pro různé teploty.	29
Tab. 5. Chemické složení vzorků oceli AISI 304.	39
Tab. 6. Chemické složení vměstků před polarizačním měřením.	41
Tab. 7. Chemické složení vměstků a korozních důlků po polarizačním měření.	49

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, JEDNOTEK A SYMBOLŮ

°C	Stupeň Celsia, jednotka teploty
μm	Mikrometr, jednotka délky
at. %	Atomární procenta
BSE	Backscattered electrons = zpětně odražené elektrony
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
EIS	Elektrochemická impendanci spektroskopie
G	Gibbsova volná energie
H	Entalpie
hm. %	Hmotnostní procenta
K	Kelvin, jednotka teploty
KCl	Chlorid draselný
MnS	Sulfid manganu
Na ₂ SO ₄	Síran sodný
NaCl	Chlorid sodný
S	Entropie
SE	Secondary electrons = sekundární elektrony
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
T	Termodynamická teplota
TiN	Nitrid titanu
ΔG	Změna volné entalpie soustavy
ΔH	Změna entalpie
ΔS	Změna entropie